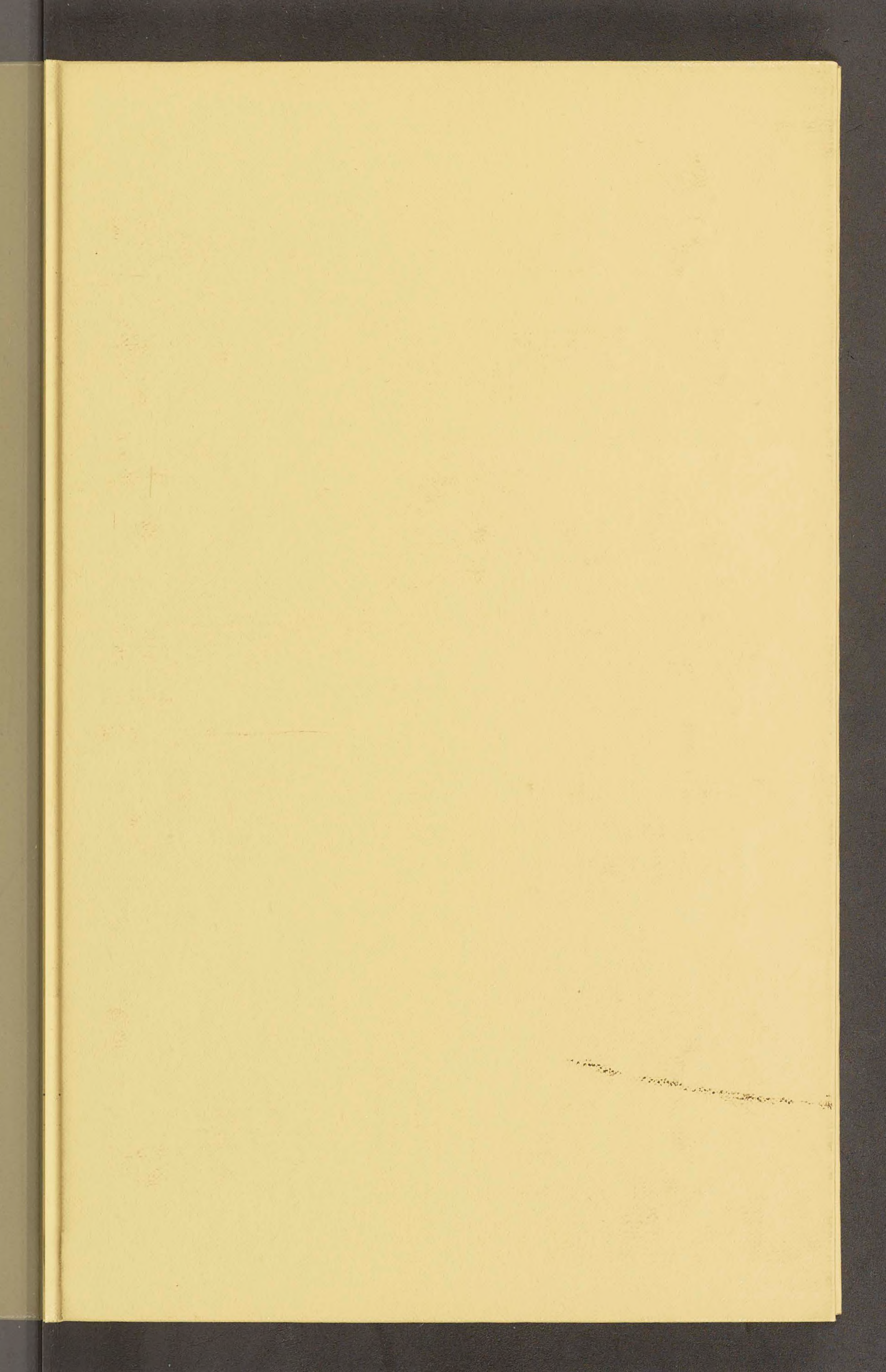
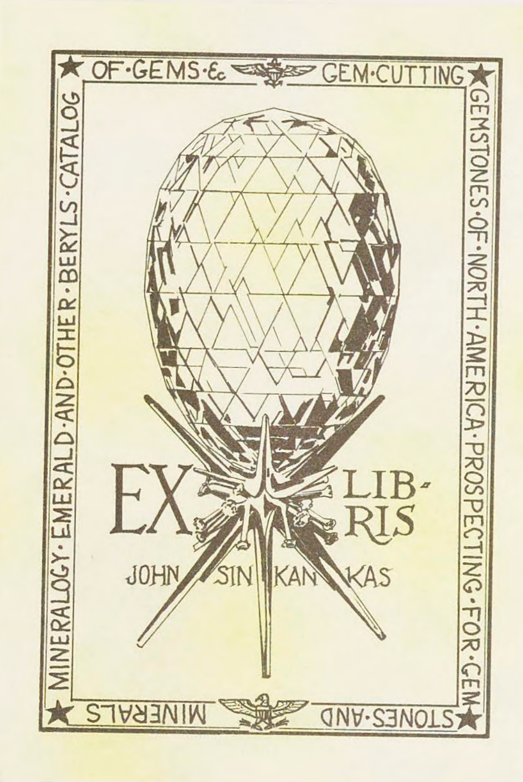
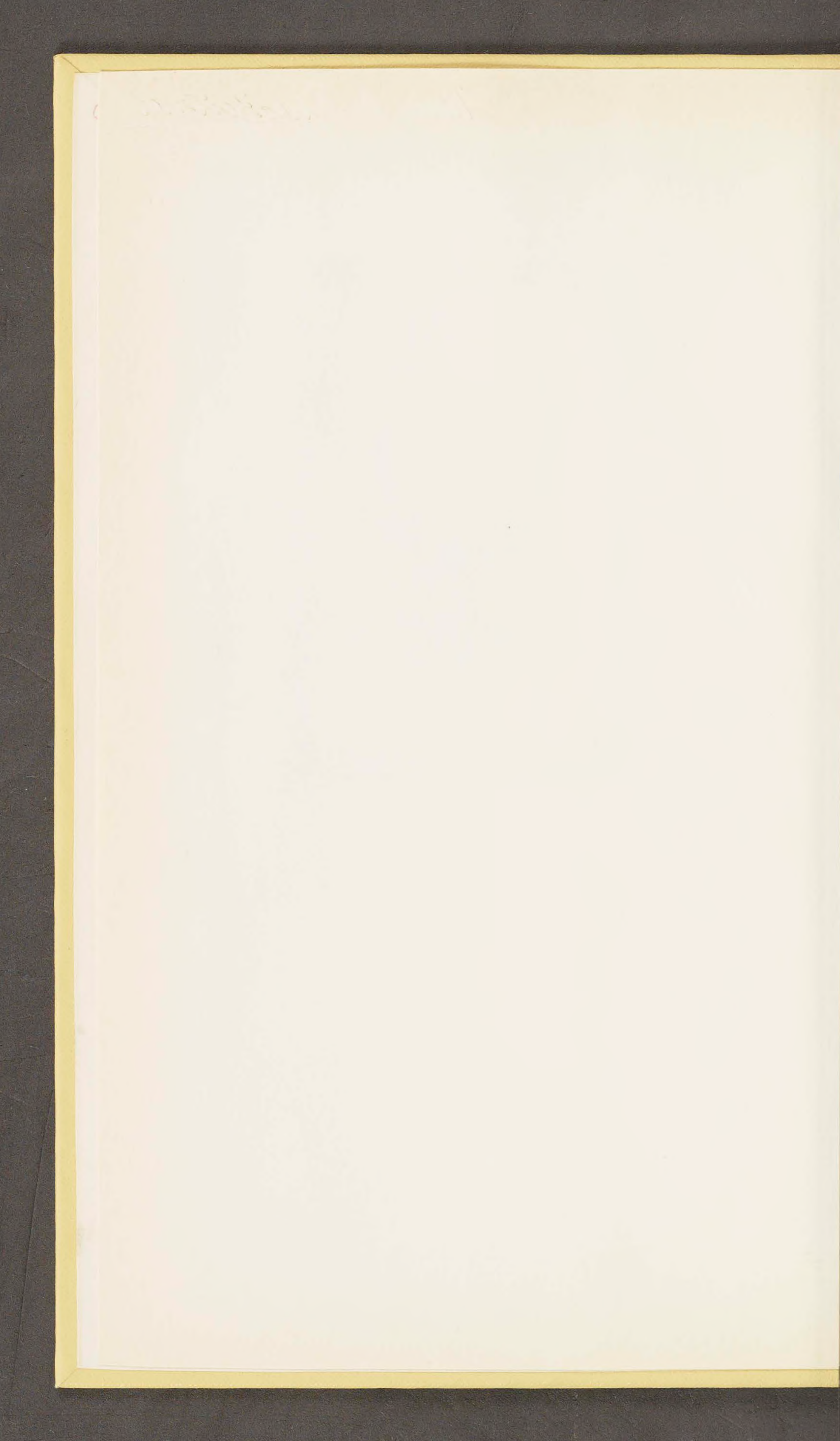




OF·GEMS·&c GEM·CUTTING
GEMSTONES·OF·NORTH·AMERICA·PROSPECTING·FOR·GEM
STONES·AND
MINERALS
MINERALOGY·EMERALD·AND·OTHER·BERYLS·CATALOG
EX LIBRIS
JOHN SIN KAN KAS





Herrn Dr. Fried. Zeuner
z. freundl. Gedenken an den
Verfasser.
24. XI. 29.

SEPARAT-ABDRUCK
AUS DEM
NEUEN JAHRBUCH
FÜR MINERALOGIE, GEOLOGIE UND PALÄONTOLOGIE.
Mügge-Festband (Beilage-Band LVII. Abt. A).
(S. 1197–1302.)

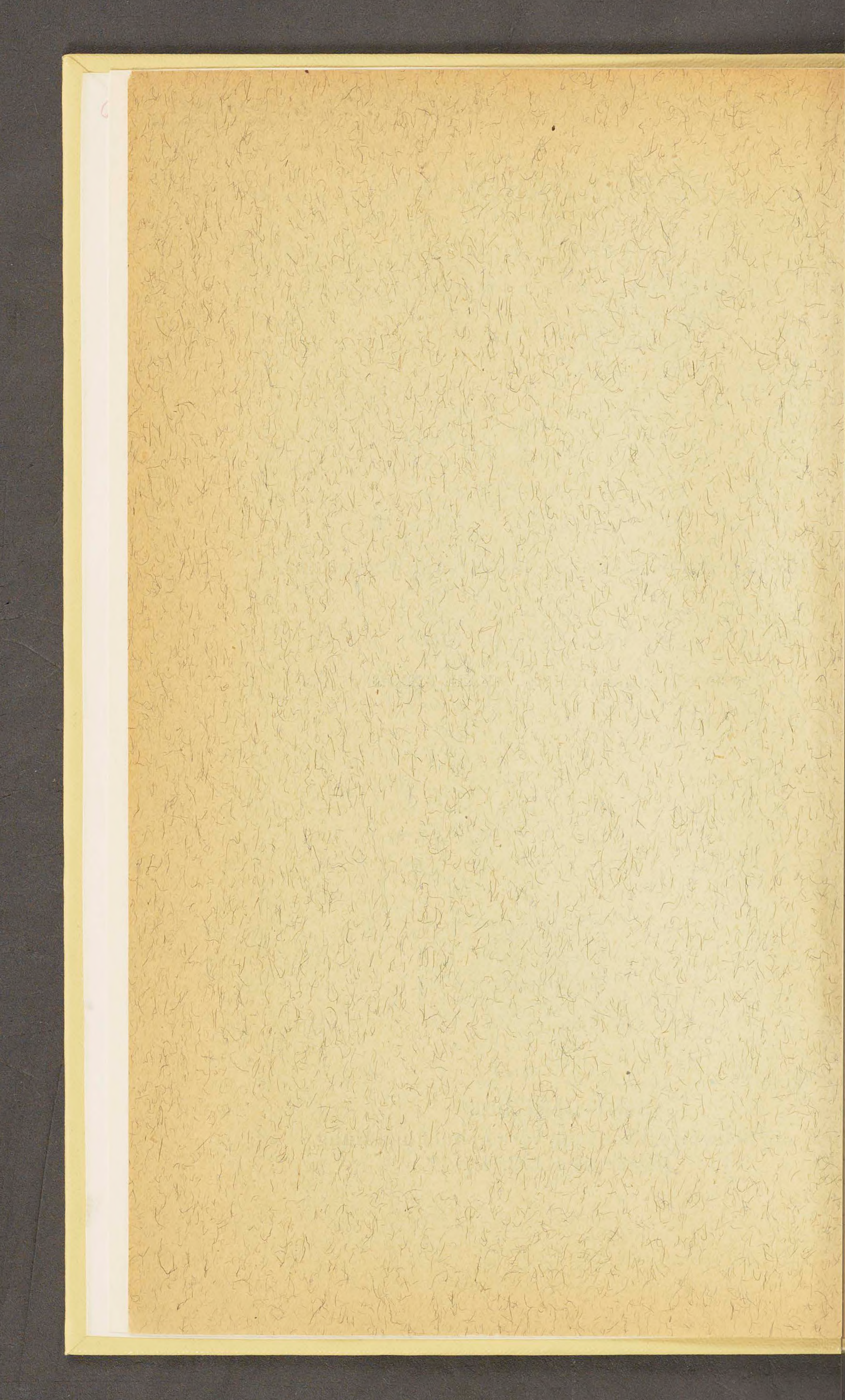
Beiträge zur Erkenntnis des Kristallwachstums.

Von
K. SPANGENBERG, Kiel.

Mit 6 Textfiguren und Taf. XXXII, XXXIII.



STUTTGART 1928
E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung
(Erwin Nägele) G. m. b. H.



Beiträge zur Erkenntnis des Kristallwachstums.

Von

K. SPANGENBERG in Kiel.

Mit 6 Textfiguren und Taf. XXXII, XXXIII.

Inhaltsübersicht.

Die nachfolgende Arbeit dient in ihrem ersten Teile dem Zweck, eine Reihe von neuen Versuchsergebnissen des Verfassers [1] und seiner Schüler O. Günther [2] und A. Neuhaus [3] in Zusammenhang untereinander und mit unseren bisherigen experimentellen Befunden [4] zu bringen. Danach soll im zweiten Teile anknüpfend an früher bereits als Arbeitshypothese [5] ausgesprochene Gedanken versucht werden, unsere theoretischen Vorstellungen so zu erweitern, daß sie den bisher erkennbaren Forderungen der Experimentalergebnisse nach Möglichkeit gerecht werden. In einem dritten Teile sollen schließlich an Hand der zu einer bestimmten Formel verdichteten Theorie die Folgerungen für spezielle Versuchsbedingungen und Versuchsergebnisse besprochen werden.

Die erwähnten älteren Daten dürfen im Folgenden im allgemeinen als bekannt vorausgesetzt werden. Nur einige besondere Punkte seien zum Verständnis herausgegriffen. Die ersten gemeinsam mit F. Gille ausgeführten Versuche, die

---

[1] Bisher nur kurz erwähnt in Z. f. angew. Chem. **39**. 304. (1926).
[2] O. Günther, Dissert. Kiel, 1927. (Erscheint in Z. f. Krist.).
[3] A. Neuhaus, ebenda.
[4] Zeitschr. f. Krist. **59**. 375. (1924), ferner Z. f. Krist. **61**. 189. (1925), sowie ebenda **65**. 204. (1927).
[5] Z. f. Krist. **59**. 383. (1924).

geometrischen Wachstumsgeschwindigkeiten[1] am {100} {111} und {110} des Steinsalzes in reiner Lösung sowie in Lösungen mit verschiedenen Graden von Harnstoffzusatz zu messen, brachten trotz der in bezug auf die erforderliche Konstanz unzulänglichen Übersättigungsbedingungen und trotz der damit verknüpften mangelhaften Flächenentwicklung folgende Verhältnisse für die geometrischen Verschiebungsgeschwindigkeiten (g. V. G.) in reiner NaCl-Lösung bei 30°: $v_{100} : v_{111} : v_{110} = 1 : 3{,}2 : 6{,}8$, d. h. für die Rhombendodekaederflächen unerwarteterweise eine größere g. W. G. als für die des Oktaeders. Es wurde gezeigt, wie steigender Harnstoffzusatz einerseits die Verschiebungsverhältnisse, andererseits den gleichzeitig gemessenen elektrostatischen Zustand in der Lösung kontinuierlich veränderte. Dabei ergab sich zuletzt bei einem Harnstoffgehalt von z. B. 33,5 g in 100 ccm Lösung $v_{100} : v_{111} : v_{110} = 1 : 0{,}25 : 1{,}9$, so daß also {111} als Endkörper des Wachstums erschien.

Außerdem war (Z. f. Krist. **61**. 189) die Abstufung der g. W. G. der Flächen {111}, {110}, {100}, {221}, {112} und {210} des Kaliumaluminiumalauns bei 29°, ebenfalls bei ungenügend bestimmten Übersättigungsbedingungen, in der angeführten Reihenfolge erhalten worden. Es mußte unbestimmt bleiben, ob die Änderung dieser Abstufung der g. W. G. bei 19° in eine Reihenfolge, bei der gegenüber der vorstehenden {100} und {110} vertauscht waren, auf den Einfluß der veränderten Temperatur oder auf die wahrscheinlich nicht vergleichbare Übersättigung zurückgeführt werden sollte. Bei allen genannten Messungen war von der Annahme der Konstanz der geometrischen Verschiebungsgeschwindigkeiten bei gleichen äußeren Bedingungen ohne Rück-

[1] Mit Rücksicht auf die weiter unten (p. 1236) angestellten Überlegungen wurde an Stelle der bisher für die Verschiebungsstrecken v_{hkl} pro Zeiteinheit gebrauchten Ausdrücke Verschiebungs- (Wachstums- bzw. Auflösungs-) Geschwindigkeit im folgenden stets ausdrücklich von geometrischer Verschiebungsgeschwindigkeit (abgekürzt: g. V. G., g. W. G. oder g. A. G.) gesprochen, um diese streng zu unterscheiden von der an ihrem Zustandekommen mit beteiligten physikalischen Verschiebungsgeschwindigkeit (ph. V. G., ph. W. G. oder ph. A. G.).

sicht auf Form und Umgrenzung der einzelnen Flächen entsprechend der Grundannahme der Theorie von A. Johnsen[1] ausgegangen worden und auch mit einer Ausnahme nichts beobachtet worden, was dieser Annahme widersprochen hätte. Diese Ausnahme bestand darin, daß, wie damals[2] geschrieben wurde, für die Flächenelemente der Zwischengebiete der Alaunkugeln gegen über den Hauptflächen solange eine „scheinbar“ größere Verschiebungsgeschwindigkeit in der Normalenrichtung herauskommt, bis diese sich über die kleineren Gebilde der Zwischengebiete verbreitert haben. Auf diese Beobachtung wird im dritten Teile zurückgegriffen werden müssen.

Neben diesen Versuchen, die nicht mehr als orientierend sein konnten und nur die Richtung für die Verbesserung der Bedingungen für weitere mehr quantitative Messungen geben sollten, wurde von Anfang an versucht, die gemessenen g. V. G. zu verwenden, um auch über die strukturellen Ursachen der Verschiedenheit z. B. der g. W. G, ein Bild zu gewinnen[3]. Da gelegentlich die Auffassung ausgesprochen worden ist, als ob der Zweck dieser Messungen mit der beschreibenden Betrachtung der kinematisch sich daraus ergebenden Beziehungen erschöpft sein sollte, erscheint es nicht unnötig, dies hier besonders hervorzuheben. Von den damals bereits als Arbeitshypothesen eingeführten Vorstellungen werden wir im folgenden weiteren Gebrauch machen. Es sei daher das, was davon als wesentlich gelten darf, in den folgenden fünf Punkten noch einmal klargestellt.

1. Es wurde angenommen (l. c. p. 391/92), daß nach einem etwa dem Maxwell'schen entsprechenden Verteilungsgesetz z. B. in der gesättigten Na Cl-Lösung die räumliche Verteilung von H_2O-Dipolen um die Na^+- und Cl^--Ionen ständig wechselt. Die dem Mittelwert[4] entsprechende Verteilung des

[1] A. Johnsen, Wachstum und Auflösung der Kristalle, Leipzig 1910.

[2] Z. f. Krist. **61**. 211/212.

[3] Ebenda, **59**. 383.

[4] Wir kommen weiter unten (p. 1254) hierauf zurück und verbessern die frühere Vorstellung dadurch, daß wir diesen Mittelwert nicht gleichzeitig den wahrscheinlichsten Wert sein lassen, also an Stelle einer symmetrischen Verteilungskurve eine unsymmetrische einführen.

Wassers um ein Ion wurde mit dem nur kürzerem sprachlichen Ausdruck dienenden Begriff „Sättigungsion", nach geringeren H_2O-Anteilen hin verschobene Werte als „Übersättigungsionen", solche mit höheren H_2O-Anteilen als „Untersättigungsionen" bezeichnet. Da es sich bei dieser nur begrifflichen Zergliederung der Lösung in Sättigungsionen usw. meist nur um irrationale Bruchteile von H_2O handeln kann, die zu einem einzelnen Ion in Beziehung gesetzt werden, ergibt sich der physikalische Sinn dieser Bezeichnung nur unter Berücksichtigung der statistischen Erfassung des ständig wechselnden Zustandes in kleinsten Teilräumen der Lösung. Um nicht mißverstanden zu werden, ist es daher vielleicht besser, weiterhin mit Bezug auf diese möglichst kleinen Teilbezirke von „Sättigungselementen" sowie von „Übersättigungselementen" und „Untersättigungselementen" zu sprechen. Unter Berücksichtigung der damit verknüpften Verschiedenheit der betreffenden kinetischen Energien der Ionen einerseits, des H_2O andererseits, nehmen wir dann an, daß nur bei Nachbarschaft eines Übersättigungselementes an der Grenzschicht ein Ion bei gegebener Oberflächenenergie angelagert werden kann, während nur die Nachbarschaft eines Untersättigungselementes die Abtrennung eines Ions aus der Oberfläche ermöglichen soll.

2. Als weitere Hypothese wurde damals (a. a. O. p. 393) die Vorstellung eingeführt, daß die Art des dynamischen Gleichgewichtes zwischen Kristall und genau gesättigter Lösung von Flächenart zu Flächenart von vornherein verschieden sein müßte. Es wurde z. B. mit allerdings nur unzulänglichen qualitativen Überlegungen abgeleitet, daß bei {110} die Austauschhäufigkeit (dort fälschlich Austausch- bezw. Reaktionsgeschwindigkeit genannt) mit der wie oben zergliederten Lösung größer sein müßte als beispielsweise bei {100}. Aus dieser größeren Austauschhäufigkeit wurde bei Vorhandensein einer Übersättigung auf die größere Wahrscheinlichkeit der bleibenden Anlagerung von Ionen an {110} gegenüber der an {100} geschlossen. Erst

hieraus ergab sich die Notwendigkeit, daß bei Annahme gleicher hydrodynamischer Verhältnisse in der Lösung (d. h. für alle Flächen bei gleicher Schichtdicke „s“, in der der Stofftransport nur durch Diffusion erfolgt) die Aufhebung der im ganzen Wachstumsraum gleichförmig angenommenen Übersättigung an {110} weiter fortschreiten muß als an {100}. Daher kamen wir zu einer von der Flächennatur abhängigen Grenzschichtenkonzentration ${}^{c}x_{hkl}$, die bewirkt, daß die Diffusion dorthin mehr transportiert, wo mehr verbraucht wird.

An dieser Stelle wurde auch auf die Analogie dieses letzten Ergebnisses mit demjenigen von A. Berthoud[1] hingewiesen. Berthoud hatte bereits 1912 die wegen der Forderung unendlich großer Reaktionsgeschwindigkeiten an der Grenzfläche für Kristallwachstumsvorgänge unzulängliche Nernst'sche Diffusionstheorie abgelehnt. Er war unter der Annahme einer von der Flächennatur abhängigen Reaktionsgeschwindigkeit und des sich infolgedessen notwendig einstellenden stationären Zustandes zwischen Zufuhr durch Diffusion und Verbrauch durch Anlagerung zu jener Formel gekommen, von der wir in einem späteren Abschnitt zu weiteren Überlegungen ausgehen werden. Es ist übrigens interessant, daß diese zeitweise etwas in Vergessenheit geratene tiefgründige Arbeit von Berthoud auch bereits auf p. 627—630 eine wohlbegründete Erörterung über den Einfluß der Oberflächenspannung auf die etwaige verschiedene Löslichkeit verschiedener Flächenarten gebracht hat[2] und genau wie später Valeton[3] zu dem Ergebnis kommt, daß die Oberflächenspannungseinflüsse bei makroskopischen Dimensionen bis herab zu mikroskopischen zu vernachlässigen sein müssen.

---

[1] A. Berthoud, Journ. de chim. phys. **10**. 624. (1912).

[2] Die Grundgedanken der betreffenden Überlegungen finden sich bereits in einer noch weiter zurückliegenden Arbeit von A. Berthoud in Bull. Soc. neuchateloise des sc. nat. **33** vom 26. V. 1905.

[3] J. J. P. Valeton, Ber. d. math. phys. Kl. d. K. S. Ges. d. Wiss. **67**. 1—59.

Wenn früher (l. c. p. 398) die Berthoud'sche Formulierung wegen ihrer mir nicht hinlänglich begründet erscheinenden Annahme von Proportionalität zwischen der charakteristischen Reaktionsgeschwindigkeit und der durch sie bewirkten Grenzschichtkonzentration von mir nicht weiter verfolgt wurde, so geschah dies hauptsächlich deswegen, weil es zunächst einmal auf die Aufklärung der Ursache dieser verschiedenartigen Reaktionsgeschwindigkeiten ankommen mußte. Mit Rücksicht auf die a. a. O. p. 385/86 aufgeführten Versuchsergebnisse von Johnsen, Weyberg, Andrejew und LeBlanc für Wachstum, sowie von Poppe und Schnorr für Auflösung konnte die Abhängigkeit von der Über- bezw. Untersättigung kaum so einfacher Art sein. Daher suchte Verfasser zunächst mit Hilfe der obengenannten Arbeitshypothesen unter Zuhilfenahme statistischer Überlegungen ein Bild für die spezifische Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Flächenart zu erhalten. Demgegenüber hat Valeton unter Versuch einer Begründung für die lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Grenzschichtkonzentration ebenfalls die Berthoud'sche Formel abgeleitet. Er hat sie dann in z. T. sehr brauchbaren, z. T. jedoch wenig glücklich erscheinenden analytischen Diskussionen zur Erklärung für die bei Wachstum und Auflösung von Kristallen auftretenden Verhältnisse anzuwenden versucht. Wir werden gelegentlich weiter unten hierauf zurückkommen.

3. Außer der oben in den Vordergrund gerückten statistischen Auffassung der durch die Flächennatur bedingten verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten wurde a. a. O. p. 403 eine weitere Vorstellung entwickelt, auf die wir im nachfolgenden ebenfalls zurückzukommen haben. Wir wollen daher die in Betracht kommenden Ausführungen, deren Inhalt wir unverändert aufrecht erhalten können, hier wörtlich zitieren: „Man muß sich aber bewußt bleiben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit an irgend einer Fläche sich in für jede Flächenart charakteristischer Weise erhöhen muß, sobald erst Bruchstücke der gerade in Bildung oder im Abbau begriffenen neuen Netzebene vorhanden sind. Es wird dann zu den

bisher nur normal zur Fläche wirkend gedachten elektrostatischen Kräften in erheblichem Maße auch auf die parallel zur Fläche wirkenden, von den neuen Netzebenenteilen ausgehenden Kräfte ankommen.[1] Ganz allgemein wird hierdurch die Reaktionsgeschwindigkeit der Anlagerung wie des Austrittes von Einzelionen aus dem Gitter, wie eine qualitative Überlegung auf Grund unserer Vorstellungen lehrt, sogar beträchtlich vergrößert werden gegenüber dem langsameren Vorgange normal zur Fläche. Wenn hierdurch auch im Gleichgewichtszustand zwischen gesättigter Lösung und Kristall keinerlei Änderung eintritt, so ist doch bei Verschiebung aus der Gleichgewichtslage, wenn die Grenznetzebene nur einmal lückenhaft vorhanden ist, sowohl der Wachstums- wie der Lösungsvorgang parallel zur Fläche bedeutend schneller als senkrecht zur Fläche[2].

Da aber die wahren Verschiebungsgeschwindigkeiten v_{hkl} in ihrem Verhältnis zueinander offenbar nicht von der schnelleren Reaktionsgeschwindigkeit parallel zur Fläche, sondern von der das Tempo regelnden langsameren senkrecht zur Fläche maßgebend bestimmt sein müssen, haben wir uns bei allen vorstehenden Ausführungen von vornherein auf diese Vorgänge senkrecht zur Fläche beschränkt. Soll die vorgetragene Arbeitshypothese aber als Grundlage einer genaueren Betrachtung verwertet werden, so wäre zunächst auch zu prüfen, ob das Ergebnis durch die geschilderte Vereinfachung in allen Fällen unbeeinflußt bleiben muß.“

4. Es bot sich später Gelegenheit[3], auf diese Vorstellung zurückzukommen und darauf fußend eine Begründung zu versuchen für die ganz auffällige bei allen Kugelwachstumsversuchen hervortretende Tatsache, daß nur eine ganz bestimmte Auswahl von Flächen sich überhaupt an einer Kugel realisieren läßt, während die zwischen den Flächenpolen

---

[1] Im Original nicht gesperrt.

[2] Hier wurde auf die Arbeiten von M. Volmer (Zeitschr. f. phys. Chem. **102**. 267 hingewiesen. Wir werden in anderem Zusammenhang weiter unten (p. 1280) hierauf eingehen.

[3] Z. f. Krist. **61**. 223. (1925.)

derselben liegenden Normalenrichtungen, auch bei besten Versuchsbedingungen, niemals Anlaß zur Ausbreitung einer zu ihnen senkrechten Ebene geben. Es wurde dies damit in Verbindung gebracht, daß entweder für diese nicht realisierbaren Netzebenen die Tangentialgeschwindigkeit nicht mehr in dem zur Entwicklung der Ebene notwendigen Maße größer als die (geometrische) Normalengeschwindigkeit sei, oder daß die Dimensionen der mittleren Abstände der Ionen in der Lösung bereits kleiner seien als die Abstände der Ionen in den weiten Maschen solcher Gitterebenen, die nicht mehr den einfachsten Indizes entsprechen. Es wurde dort offen gelassen, welcher Möglichkeit der Vorrang gebühren würde. Daß in dieser Weise sich zwanglos der Erfahrungssatz von dem Auftreten „einfacher“ rationaler Flächenindizes verstehen lassen muß, sei hier angefügt. Desgleichen wirft die obige Überlegung Licht auf den bekannten auffälligen Gegensatz zwischen dem leichtlöslichen (also in Lösung geringe Ionenabstände aufweisenden) $NaNO_3$, das eine unserer formenärmsten Kristallarten liefert, und dem isostrukturellen Calcit, mit seinem geradezu übergroßen Formenreichtum, aber seinen großen durch Schwerlöslichkeit bedingten Ionenabständen in der Lösung.

5. Schließlich sei hier noch angeführt, daß in der erwähnten früheren Arbeit auch versucht wurde, sich von der spezifischen Wirksamkeit einer bestimmten Art von Lösungsgenossen auf die g. W. G. am Beispiel der Trachtbeeinflussung des Na Cl durch Harnstoff ein Bild zu machen. Es wurden, wie besonders aus der späteren ausführlichen Veröffentlichung der damaligen Versuchsergebnisse (F. Gille und K. Spangenberg) hervorgeht, neben Zähigkeitsänderungen [1] in der Lösung eine gegenüber diesen viel stärkere Verminderung der Leitfähigkeiten als Anzeichen der gegenüber reiner Na Cl-Lösung geänderten elektrostatischen Verhältnisse der harnstoffhaltigen Lösung beobachtet. Letztere sollten zunächst als ein für alle

[1] G. Friedel (Bull. soc. fr. Min. 48. 29—31) hat kürzlich die Ansicht vertreten, daß diese Zähigkeitsänderungen der Lösung allein die Erklärung für eine seiner Meinung nach nicht bis zu {111} als Endkörper führende Trachtänderung des Na Cl durch Harnstoff bilden. Hiergegen wurde bereits in Z. f. Krist. 65. 243, Stellung genommen. Wir kommen hierauf zurück.

Flächenarten gleichmäßiger Faktor der Änderung ihrer Reaktionsgeschwindigkeiten in der Grenzschicht in Betracht kommen. Aber der Erfolg der Experimente beweist, daß {111} eine ganz spezifische Beeinflussung erfährt. Für diese Beeinflussung ist eine Deutung unter Annahme der starken Polarisationseffekte einer nur mit gleichgeladenen Ionen besetzten Netzebene versucht worden. Ob sich diese in ihren Einzelheiten aufrecht erhalten lassen wird, mag heute dahingestellt bleiben. Es scheint nach weiter unten (p. 1251) aufgeführten Schwierigkeiten, die der Vorstellung der Einzelvorgänge beim Aufbau einer solchen Netzebene noch entgegenstehen, als ob solche Flächen nicht ohne weiteres nach außen wie eine Netzebene von nur gleichartigen Ladungen wirken können. Dennoch muß auf Grund des Experimentes, insbesondere auch wegen der früher[1] bereits hervorgehobenen analogen spezifischen Einflüsse von gewissen Lösungsgenossen auf die ebenfalls nur mit gleichgeladenen Ionen besetzten {111}- und {100}-Ebenen von Salzen, deren Struktur dem Cs Cl-Typus entspricht, offenbar ein Zusammenhang in der vermuteten Richtung angenommen werden. Es soll weiter unten erörtert werden (p. 1273), daß dies nur ein spezieller Fall der Beeinflussung der Tracht durch Lösungsgenossen sein kann. Hierauf weist ja bereits der spezifische Einfluß etwa von Glykokoll oder von $Hg\,Cl_2$ auf Na Cl hin, die 110 als langsamst sich verschiebende Fläche am Endkörper erscheinen lassen. Der Mangel an einer zurzeit erst in Angriff genommenen Untersuchung derartiger Fälle nach der Art, wie von F. Gille und K. Spangenberg der Einfluß des Harnstoffzusatzes untersucht worden ist, macht sich hier vorerst noch geltend.

I. Zusammenfassender Bericht über neue Versuchsergebnisse.

1. Wachstums- und Auflösungsversuche an Hohlhalbkugeln.

In einer früheren kurzen Mitteilung[2] war über Versuche berichtet worden, Hohlhalbkugeln von etwa 30 mm Durchmesser, die in große klare Kaliumaluminium-

[1] Z. f. Krist. **59**. 382.

[2] Vortrag z. Tagung der D. Min. Ges. in Zürich 1925 (Centralbl. f. Min. A. 1925. 338. bezw. Z. f. Krist. **63**. 151. 1926.)

alaunkristalle eingeschliffen worden waren, in ihren Wachstumserscheinungen zu verfolgen. Ausgangspunkt war die Hoffnung, hierbei die Verschiebungsstrecken und die Art der Flächen mit maximalen g. W. G. zu erhalten, die sich ja nach kinematisch-geometrischer Überlegung hierbei bilden sollten. Wie aber die Versuche ergaben, entstanden dabei keine weiteren Flächen als die, die auch beim Konvexwachstum an der Kugel sich entwickeln lassen, nämlich {111} {110} {100} {221} {112} und {210}. Aber es gelingt nicht einmal diese in der Weise, wie man es der geometrischen Überlegung nach erwarten sollte, zu einem Wachstum der schnellsten Flächen z. B. {210} usw. zu bringen, so daß sich also nicht einmal die Erwartung erfüllt findet, daß bei der Konkurrenz der Flächen der Konkavformen sich letzthin die schnellsten allein behaupten.

Bei der weiteren Verfolgung dieser dem Erwarten widersprechenden Beobachtung hat sich nun zwar herausgestellt, daß die Stadien, von denen damals das Wachstum begonnen worden war, in Wirklichkeit nicht Hohlhalbkugeln schlechtweg, sondern solche mit den durch Auflösung hervorgebrachten Flächenanlagen der obigen Formen gewesen sind. Die Versuchskörper waren nämlich nicht sofort in schwach übersättigte, sondern zunächst in der Absicht, eine bessere Flächenanlage zu erzielen, in die schwach untersättigte Alaunlösung gebracht worden, die dann durch Verdunstung der allmählichen Sättigung überlassen worden war. Wie die weiteren Versuche ergaben, ändert sich aber hierdurch nichts an den damals zur Beobachtung gekommenen Erscheinungen, die auch heute infolge anderer Aufgaben noch nicht vollkommen aufgeklärt sind. Es müssen daher erst künftig die ergänzenden Versuche angestellt werden, da, wie Verfasser vermutet, die dabei auftretenden Gesetzmäßigkeiten uns den erwarteten und, wie sich zeigen wird, sehr erwünschten Einblick in den Verlauf der gegenseitigen Beeinflussung des Wachstums von solchen Flächen erbringen, die mit konkaven Winkeln aneinander stoßen [1].

[1] In gleicher Richtung werden zurzeit Versuche angestellt durch Verfolgung des Ausheilens von künstlichen Gebilden mit einfacheren einspringenden Winkeln.

Dagegen ist es hier notwendig, über die weiteren Versuche zu berichten, die der Verfasser über die Auflösungserscheinungen von solchen Hohlhalbkugeln aus Kaliumaluminiumalaun angestellt hat. Bei 0,5—1 % Untersättigung erscheinen auf den sorgfältigst hergestellten Kugeloberflächen sehr bald {111} als dreiseitig begrenzte, gut ebene Flächen; ihre dreiseitige Begrenzung rührt her von Zonenstücken [110], die nach der Seite der {221}, nicht aber nach {112} zu parallel [110] mehrfach gestreift entwickelt werden. Auf {111} selbst findet diese Streifung nur selten in ganz vereinzelten Linien eine Fortsetzung. Ebenso, nur etwas häufiger, sind {110} und {221} sehr fein parallel [110] liniert. Dagegen erscheinen {100} {211} und {210} als vollkommen kreisrunde und ebene, von den genannten Teilen der [110]-Zone vollkommen isolierte Segmente an der in den dazwischen liegenden Gebieten sich, soweit man feststellen konnte, anscheinend mit im wesentlichen unveränderten Krümmungsradius nach dem Kristall zu vorschiebenden Kugeloberfläche. Aus technischen Gründen konnten bisher die Versuche nicht soweit fortgesetzt werden, daß schließlich bei dieser kinematischen Konkurrenz nur die {111}-Flächen übriggeblieben wären. Aber der geometrisch zu erwartende Verlauf wurde wenigstens bis zu dem Stadium verfolgt, wo die {111}-Flächen mit den nicht mehr durch Teile der [110]-Zonen getrennten {221} einerseits und den {112} andererseits in konkaver Kante zusammenstießen, wobei natürlich auch {110} und {221} längst eine Kante gebildet hatten, wenn auch beide noch eine gewisse grobe Streifung parallel [110] aufwiesen. Eine wesentliche Vergrößerung der Würfelflächen war dabei inzwischen eingetreten, wenn sie auch nicht hinreichte, um den weiten Winkelabstand zu den übrigen Flächen bis zum Zusammenstoß in Kanten zu überbrücken. Eine wesentliche Vergrößerung der {210}-Flächen war nicht zu erzielen. Zweifellos werden sich solche Versuche eignen, bei gegebener konstanter oder nur wenig abfallender Untersättigung in vollkommen geschlossenem Gefäß (die Versuche dauerten bis zum Endstadium mehrere Tage) einmal die g. V. G. der verschiedenen Flächen absolut und relativ zu messen. Ihre Abstufung scheint nach dem obigen Be-

fund ja durchaus der Reihenfolge zu entsprechen, die die auftretenden Flächen auch beim Wachstum innehalten. Jedoch braucht bei der qualitativen Natur dieser Versuche weder diese Annahme, wie erst recht nicht die einer „quantitativen Korrelation" in dem von Valeton[1] gekennzeichneten Sinne zuzutreffen. Es sei schließlich noch bemerkt, daß die Reflexe dieser Flächen am Goniometer denen der durch Wachstum an konvexen Körpern bekannten in keiner Weise nachstanden, eher z. T. bessere Signale ergaben. Auch Ätzfiguren bildeten sich selbst auf den weit ausgedehnten Oktaederflächen im allgemeinen nicht. In einem Falle nur wurden solche beobachtet; hier ließ sich aber eine Wachstumsstörung des Ausgangsmaterials als Ursache feststellen. Leider lassen sich die Hohlkörperformen noch weniger leicht gut photographisch wiedergeben, als dies schon bei glasklar durchsichtigen Wachstumskörpern im allgemeinen der Fall ist. Bei diesen heben sich wenigstens die Flächenanlagen so lange recht deutlich im Bilde von der Umgebung ab, als noch die Subindividuen der Zwischengebiete mit ihnen in Kontrast stehen (vgl. die Abb. 3, 4 u. 9, Taf. XXXII u. XXXIII). Da aber hier dieser Kontrast infolge der Rundung und vollkommenen Durchsichtigkeit der Zwischengebiete der Hohlkugeln fehlt, war es nur möglich durch sorgsames Auskleiden mit Stanniol einen wenn auch mangelhaften objektiven Beleg zu dem Beobachteten hier vorzulegen (vgl. Abb. 1 Taf. XXXII). Die großen zusammenstoßenden Flächen {111} und {221} sowie {110} (letzteres in mitten des Bildes) sind erkennbar, desgleichen die darüber und darunter liegenden Flächen des Würfels. Die zu kleinen Stücke der {112}-Flächen, von denen nur rechts oberhalb das {111} ein wenig fast kreisförmig zu sehen ist, ließen sich aber ebensowenig wie {210} auf der Abbildung wiedergeben. Wie analog die Erscheinungen bei Hohlhalbkugel-Auflösung denen bei Konvexkugel-Wachstum sind, ersieht man, wenn man sich den inneren Teil der Abbildung als Konvexkugel mit Flächenanlagen vorstellt. Es unterscheiden sich beide aber durch das Fehlen bezw. Vorhandensein von Subindividuen in den Zwischengebieten.

[1] J. J. P. Valeton, Z. f. Krist. 60. 1 und ff.

An solchen Stadien der Hohlhalbkugel-Auflösung, wie sie diese Abbildung etwa darstellt, wurden übrigens bereits die Wachstumsversuche, die oben erwähnt wurden, wiederholt, mit dem Ergebnis, daß sich an den oben hervorgehobenen Widersprüchen zu dem geometrisch unter der Annahme der beim Konvexwachstum gültigen Kinematik zu Erwartenden nichts änderte. Auch hier, allerdings jetzt besonders deutlich beobachtbar, schieben sich über die Flächen (und zwar über die langsamst wachsenden schneller als über die übrigen) von den Zwischengebieten her eisblumenartige Gebilde, die alsbald deutlich als konvexe, parallel gestellte Anwachskörper erkennbar werden. Die Abb. 2 (Taf. XXXII) vermittelt ein Bild hiervon und zeigt insbesondere, wie die Hauptzonen [110], die bei Abb. 1 die breit entwickelten Flächen aufweisen, auf ganz schmale Bereiche beschränkt worden sind. In der Mitte des unten im Bilde horizontal verlaufenden Zonenteiles [110] ist ein Rest einer {110}-Fläche zu sehen, an der die von den Zwischengebieten herausschießenden, konvexen Bildungen als parallel zur Zonenachse verlaufende Streifungen erkennbar sind. Ihre Anordnung selbst ist vollkommen symmetrisch und ergibt infolge ihrer gesetzmäßigen äußeren Begrenzung auch die Möglichkeit goniometrischer Messung. Dabei wurden wie bereits früher dieselben Flächen gefunden, die sich auch an dem von ihnen überwucherten Grunde des Lösungskörpers bei Beginn des Wachstums befanden. Es muß also zunächst paradox erscheinen, warum sie dort, wo sie bereits in der richtigen Flächenlage vom Kristall beim Auflösungsvorgange angelegt worden waren, nicht später beim Wachstum weiterentwickelt werden konnten. Sie treten bei Fortsetzung des Versuches zu immer gröberen Gebilden zusammen, ähnlich wie es die Formen der Subindividuen der Konvexkugel-Zwischengebiete beim Wachstum auch tun. Bald sind sie dann nur noch von {111}, {110} und {100} begrenzt, während {210}, {112} und {221}, soviel beobachtet werden kann in der genannten Reihenfolge, verschwinden. Eine Erklärung dieses Verhaltens werden wir wohl erst nach den begonnenen übersichtlicheren Versuchen mit einfacheren Systemen einspringender Winkel geben können.

Es läßt sich aber schon jetzt sagen, daß es eben diese Randwirkung der einspringenden Winkel selbst ist, die ein bevorzugtes Wachstum von ihrer Seite her hervorbringen muß. Es besteht hierin eine formale Analogie mit der Wirkung der ausspringenden Winkel, die bei Konvexkörperlösung den Ort bilden, an dem die Auflösung am schnellsten fortschreitet.

Schließlich sei in diesem Zusammenhang der Versuche gedacht, die neuerdings G. Friedel[1] ebenfalls an Kaliumalaun durch Anlösung zylindrischer künstlicher Hohlräume vorgenommen hat. Er hat anscheinend infolge zu großer Untersättigung, nur {111}, {110} und {100} als Auflösungsflächen erhalten. Merkwürdig ist aber, daß er neben diesem Auflösungsvorgange in der Hohlform auch im Innern des vorher nach seinen Angaben ganz besonders klaren Alaunkristalles eine Menge Einschlüsse, anscheinend getrennt voneinander und von der Hohlform, bis zur Größe von einem Millimeter, erhält, die die bekannte Form der negativen Kristalle haben. Mit der durch Anlösung entstandenen Würfelfläche des Hohlkörpers spiegeln die Würfelflächen dieser Einschlüsse alle gleichzeitig ein. Sie sind nach Angaben von Friedel vorher nicht sichtbar gewesen und so groß und so zahlreich in wenigen Minuten entstanden. Sie liegen alle auf einer der Oktaederfläche parallelen Schicht, also einer ehemaligen Wachstumsoberfläche. Friedel folgert daraus, daß auch in dem klarsten Kristall submikroskopische Hohlräume vorhanden sein müßten, die untereinander durch unsichtbare Kanäle verbunden sein sollen. Nebenbei bemerkt findet sich in seinen Einschlüssen eine Gasblase, die auch auf diesem Wege dorthin gekommen sein soll. Da Friedel diese sehr seltsame Beobachtung sogar der Verallgemeinerung für fähig hält und meint, daß sie geeignet sei, unter Umständen die Entstehung der polyedrischen Formen der Einschlüsse in vielen Mineralien zu erklären, soll hierauf bezüglich mitgeteilt werden, daß es mir nicht gelungen ist, ein gleiches Ergebnis zu erzielen. Abgesehen davon, daß bei den vielen Versuchen mit Hohlhalb-

---

[1] G. Friedel, Bull. soc. Min. 48. 6 (1925).

kugel-Auflösung doch bei der tagelangen Versuchsdauer einmal etwas Derartiges in meinen Ausgangskörpern hätte beobachtet werden müssen, wurden eigens Versuche an ganz besonders reinem und klarem Ausgangsmaterial sowohl wie an von vornherein in Wachstumszonen mehr oder minder deutlich bereits Flüssigkeitseinschlüsse enthaltendem Material unter Anwendung von reinem H_2O ausgeführt. Denn es hätte ja die geringe Untersättigung bei meinen Versuchen den Gegensatz zu den mit 5 % Untersättigung bezw. mit reinem H_2O ausgeführten Versuchen Friedels hervorrufen können. Dabei oknnte aber niemals die von diesem beobachtete Entstehung von „negativen Kristallen" in dem vorher optisch klaren Material entdeckt werden, auch in den Kristallen nicht, wo bereits Flüssigkeitseinschlüsse in der Form negativer Kristalle in ehemaligen Wachstumsoberflächen nach {111} vorhanden gewesen waren. Auch eine Vergrößerung derselben konnte nicht bemerkt werden. Die Versuche wurden ausgeführt, indem in die Kristalle mit genügender Vorsicht bei der mechanischen Bearbeitung Hohlhalbkugeln von 10 mm Durchmesser eingeschliffen wurden, so daß der Hohlraum bei den Kristallen, die von vornherein Flüssigkeitseinschlüsse enthielten, mit den betreffenden Schichten in Verbindung stand. In die Hohlräume wurde unter ständiger halbstündiger Erneuerung etwa 20—30mal destilliertes Wasser gefüllt und die Kristalle bei Zimmertemperatur der Auflösung von dem Hohlraum aus überlassen. Es ist wohl nicht möglich, daß diese Bedingungen von den bei Friedel angegebenen so stark verschieden sind, daß dadurch das verschiedene Ergebnis zu erklären wäre. Man könnte vermuten, daß sich bei der mechanischen Bearbeitung bei der Herstellung des von Friedel benutzten zylindrischen Hohlraumes die bei Alaun sehr leicht eintretenden Sprünge nach {111} eingestellt hätten, aber dem widerspricht die Beobachtung Friedels, daß keine Verbindung zwischen den von ihm auch abgebildeten Einschlüssen bemerkbar gewesen sei.

Daß aber die Frage nach dem Zustandekommen der polyedrisch begrenzten Hohlformen der als „negative Kristalle" bezeichneten Einschlüsse mit den Vorgängen bei Konkavkörper-Auflösung zusammenhängen muß, scheint allerdings außer Zweifel zu stehen. Denn nach den oben ge-

schilderten Versuchen betreffend das Wachstum von Hohlformen müssen wir annehmen, daß dabei ein ganz anderes Auftreten der Hauptwachstumsflächen des Wirtes zustande kommen müßte, nämlich als Begrenzung kleiner gegenüber dem Hohlraum konvexer Individuen. Falls die ursprünglichen Einschlüsse also überhaupt unregelmäßige Gestalt besaßen, müßte eigentlich angenommen werden, daß die im Einschluß befindlichen Flüssigkeiten nicht gesättigt, zum mindestens nicht übersättigt gegenüber der Substanz ihres Wirtes seien. Das erscheint doch aber bei dem Alter der betreffenden Objekte ebenso wie in Anbetracht der häufig leichten Löslichkeit der Wirtsubstanz so gut wie ausgeschlossen. Daher ist in diesen so oft schon beobachteten Einschlüssen vom Standpunkte des Kristallwachstums aus noch ein Problem verborgen, das in bezug auf den letztgenannten Widerspruch auch dann noch nicht gelöst wäre, wenn die von Friedel verallgemeinerten Beobachtungen richtig sein sollten.

2. Wachstums- und Auflösungsversuche am Kaliumchrom- und Ammoniumaluminium-Alaun.

Um den Einfluß kennenzulernen, den eine Änderung des dreiwertigen bezw. des einwertigen Kations gegenüber den am Kalialaun beobachteten Flächenarten sowie Reihenfolgen der g.V.G. bedingen würde, veranlaßte der Verfasser die Arbeit von O. Günther[1]. Dabei sollten in Abänderung der früheren Versuchsbedingungen zur Feststellung der schon am Einzelkörper beträchtlichen und recht auffälligen Inkonstanz der g.V.G. der einzelnen Flächenpaare gegenüber dem Mittelwert der betreffenden Flächenart, gleichzeitig mehrere (2—3) im allgemeinen 20—30 mm Durchmesser aufweisende Kugeln dem Wachstum unterworfen werden. Ferner wurden gegenüber den bei meinen früheren Versuchen nur im Anfangsstadium des Wachstums verfolgten g.V.G. die Abänderung vorgenommen, das Wachstum an den gleichen 10—15mal aus der Lösung zur Messung entfernten W.K. bis nahezu zum Endkörper in fort-

---

[1] Die Arbeit kann in Kürze in der Z. f. Krist. erscheinen.

laufenden Messungsreihen zu verfolgen. Schließlich sollten die Versuche bei zwei möglichst verschieden starken Übersättigungen vorgenommen werden, soweit dies möglich war ohne die Anwendung einer bei Beginn dieser Arbeit erst in der Entwicklung begriffenen Apparatur zur Erzeugung gleichförmiger Übersättigungen, die bei der nachfolgenden Arbeit von A. Neuhaus verwendet worden ist. Die Messungsdaten sind daher nur qualitativ und als relative Werte zur weiteren Diskussion zu benutzen. Von den Ergebnissen werden die folgenden bei unseren weiteren Betrachtungen benötigt (wegen der Einzelheiten darf hier auf die ausführliche Arbeit verwiesen werden).

a) Die Entwicklung der Wachstumsstadien, die morphologisch im wesentlichen der der Kaliumaluminiumalaun-Kugeln gleicht, unterscheidet sich bei K Cr- und NH_4 Al-Alaun von jenem dadurch, daß {221} bei beiden fehlt, und auch nicht andeutungsweise zur Entwicklung kommt. Die Reihenfolge der g.W.G. ist bei geringerer wie höherer Übersättigung dieselbe. Tabelle 1 enthält eine Gegenüberstellung der Verhältniswerte von K Cr- und NH_4 Al-Alaun mit den Werten, die für K Al-Alaun erhalten wurden unter für die vorliegenden Zwecke als vergleichbar anzunehmenden Bedingungen. Die Reihenfolge ist bei K Cr-Alaun: {111} {110} {100} {112} {012} und bei NH_4 Al-Alaun: {111} {100} {110} {112} {012}. Die Werte in Tabelle 1 gelten für Anfangsstadien und bei den höheren der von O. Günther benutzten Übersättigungen, die zu etwa 0,5 % angegeben werden können. Es zeigt sich daraus gleichzeitig, daß die Unterschiede in den g. V. G. bei NH_4 Al-Alaun ganz auffällig viel geringer sind als bei den übrigen. Dies kommt in der Entwicklung der W. K. natürlich darin zum Ausdruck, daß sich bei NH_4 Al-Alaun sehr lange die flächenreiche Kombination aus allen fünf auftretenden Formen ({012} bekanntlich als Pentagondodekaeder) erhalten läßt, wie sie in Abb. 10, Taf. XXXIII, wiedergegeben ist. Abb. 9, ebenda, zeigt demgegenüber die Flächenanlage beim gleichen Alaun in einem bereits vorgeschrittenen Anfangsstadium, an dem neben den ziemlich rauh gewordenen Zwischengebieten die spiegelglatten Flächen bis auf die von {112}, die das {111} fast berühren,

noch als kreisförmige isolierte Segmente zu erkennen sind. Das Fehlen von {221} tritt bei Vergleich dieser Abbildung mit Abb. 3, Taf. XXXII, einem Wachstumskörper, der bei der Arbeit des Verfassers über K Al-Alaun erhalten worden war, besonders deutlich in Erscheinung, da bei letzterem 3 + 3 Flächen um eine {111}-Fläche zu bemerken sind. [In der Mitte oberhalb des horizontal zwischen (111) und (1$\bar{1}$1) verlaufenden Zonenstückes ist (201) sichtbar.] Sehr gut lassen sich in Abb. 7, Taf. XXXIII, die ein nicht mehr allzufrühes Stadium an K Cr-Alaun wiedergibt, neben dem Fehlen von {221} die von {111} bis {110} durchlaufenden glänzenden Zonenbögen [110] beobachten, die aber nach {112} hin fehlen. Links oben ist eine {210}-Fläche sichtbar. Abb. 8 zeigt ein fortgeschritteneres Entwicklungsstadium des letzteren Alauns, an dem besonders die grobrissige Oberfläche der Zwischengebiete recht auffällig ist. An dem im Zentrum des Bildes sichtbaren {111} sind bei genauem Zusehen die im Original sehr leicht zu bemerkenden Vizinalen zu erkennen, die, infolge ihrer verschiedenen Neigung nach {112} und nach {110} zu, eine Aufteilung der Fläche in 6 Felder bedingen, von denen die nach {112} zu abfallenden in der Mitte ineinander übergehen. — Diese Beispiele mögen genügen, um ein flüchtiges Bild der interessanten Entwicklung solcher W. K. zu vermitteln, die ausführlichere Arbeit von O. Günther sowohl wie die von A. Neuhaus enthält eine größere Anzahl von Abbildungen, die die hier wiedergegebenen ergänzen.

b) Wesentlich ist ein Vergleich der Angaben der nachstehenden Tabelle 1 mit den in Tabelle 2 für geringere Übersättigung von etwa 0,2 % zusammengestellten Verhältniswerten der ebenfalls für Anfangsstadien geltenden g. V. G. in μ pro Stunde bei K Cr- und N H_4 Al-Alaun.

Tabelle 1.
Unterschiede von KAl-, KCr- und NH_4 Al-Alaun.

Anfangsstadium bei etwa 0,5 % Übers.	v_{111}	v_{110}	v_{100}	v_{122}	v_{112}	v_{012}
KAl-Alaun	1,0	4,8	5,3	9,5	11,0	27,0
KCr-Alaun	1,0	4,3	9,2	—	17,9	34,7
NH_4 Al-Alaun	1,0	1,9	1,8	—	3,2	5,1

Tabelle 2.

Anfangsstadium bei etwa 0,2 % Übers.	v_{111}	v_{110}	v_{100}	v_{112}	v_{012}
KCr-Alaun	1	1,9	2,1	6,6	8,3
NH_4 Al-Alaun	1	2,3	0,9	4,3	7,1

Es zeigt sich also, daß diese Verhältnisse recht wesentlich von der Übersättigung abhängig sind, und zwar nicht nur bei den als Anfangsstadien bezeichneten Wachstumskörpern, sondern auch bei den g.V.G. in μ pro Stunde, die sich für die fortgeschritteneren Wachstumskörper nach den in Tabelle 3 zusammengestellten Daten ergeben haben. Für die Prüfung der Berechtigung der Berthou d'schen Formel ist dies ein wichtiges Ergebnis, das sich, wie weiter unten erörtert wird (p. 1242), mit anderen Beobachtungen in gleicher Richtung deckt.

Tabelle 3.

	KCr-Alaun			NH_4 Al-Alaun		
Fortgeschrittene Stadien bei Übers.	v_{111}	v_{110}	v_{100}	v_{111}	v_{110}	v_{100}
etwa 0,2 %	?	1,9	4,2	1	2,4	2,0
etwa 0,5 %	1	6,7	16,4	1	8,4	7,5

Gleichzeitig geht aber aus Tabelle 3 zusammen mit den Daten in Tabelle 1 und 2 hervor, daß die Verhältniswerte für $v_{110} : v_{100}$ in den meisten Fällen, die für $v_{110} : v_{111}$ und für $v_{100} : v_{111}$ stets sehr wesentlich unterschieden sind, wenn man bei gleicher Übersättigung Anfangs- und fortgeschrittene Stadien miteinander vergleicht. Es ist zu betonen, daß bei N H_4 Al-Alaun die Zahlen sich auf Körper beziehen, die noch {112} neben den drei langsameren Flächen enthalten, während bei K Cr-Alaun bei dem fortgeschrittensten Stadium nur noch diese drei vorhanden waren. Dies ändert aber nichts an dem Gesagten, da bei weiterer Entwicklung die besprochenen Erscheinungen auch für N H_4 Al-Alaun nur noch deutlicher hätten werden können, wie sich aus dem Folgenden ergibt.

c) Man betrachte die in Tabelle 4 aufgeführten Zahlen für die v_{hkl} in μ pro Stunde von {110}, {100}, {112} und {012} des K Cr-Alauns. Sie enthalten die Einzelwerte für das Mittel je eines der beiden gleichzeitig entwickelten Versuchskörper sowie, kursiv gedruckt, deren Mittelwert. Es handelt sich um Versuche, die an zwei Kugeln von 29,7 mm (obere Werte) und 22,2 mm (untere Werte) bei etwa 0,2 % Übersättigung mit je 20stündiger Dauer und bei 30° ausgeführt worden sind. Das Beispiel ist typisch für die Ergebnisse einer solchen Messungsreihe, die von den Anfangsstadien an fortlaufend und bei wiederholten Messungen zu den Endstadien führt und wie sie in der Arbeit von O. Günther mehrfach sowohl am K Cr- wie am N H_4 Al-Alaun ausgeführt worden sind.

Tabelle 4

Änderung der v_{hkl} bei KCr-Alaun mit Änderung der Tracht. (Übersättigung = etw. 0,2 %)

v_{110}		v_{100}		v_{112}		v_{012}	
60′	Mittel	60′	Mittel	60′	Mittel	60′	Mittel
0,50	*0,65*	0,67	*0,76*	2,00	*2,14*	2,84	*3,01*
0,80	$\pm$0,06	0,84	$\pm$0,17	2,27	$\pm$0,11	3,17	$\pm$0,16
0,59	*0,70*	0,75	*0,80*	3,18	*3,23*	3,92	*4,38*
0,80	$\pm$0,10	0,84	$\pm$0,21	3,27	$\pm$0,20	4,84	$\pm$0,39
0,75	*0,88*	0,84	*0,84*	3,77	*3,84*	5,25	*5,96*
1,00	$\pm$0,14	0,84	$\pm$0,17	3,91	$\pm$0,22	6,67	$\pm$0,49
1,00	*1,05*	1,50	*1,75*	6,50	*6,37*	10,50	*10,34*
1,10	$\pm$0,05	2,00	$\pm$0,15	6,23	$\pm$0,33	10,17	$\pm$0,64
2,17	*2,04*	3,84	*3,59*				
1,90	$\pm$0,29	3,34	$\pm$0,47	$v_{100}:v_{110}$			
2,09	*2,30*	3,67	*4,01*				
2,50	$\pm$0,41	4,34	$\pm$0,39	1,7			
2,17	*2,39*	4,50	*4,75*				
2,60	$\pm$0,29	5,00	$\pm$0,43	2,0			
2,59	*2,70*	5,67	*6,17*				
2,80	$\pm$0,56	6,67	$\pm$0,52				
3,92	*3,61*	7,34	*7,42*				
3,30	$\pm$0,29	7,50	$\pm$0,59	2,1			
3,79	*3,90*	8,33	*8,50*				
4,00	$\pm$0,82	8,67	$\pm$0,74	2,2			
8,63	*8,07*	18,75	*18,54*				
7,50	$\pm$2,06	18,33	$\pm$0,45	2,3			

Wie man aus der vorstehenden Uebersicht ersieht, steigen alle Werte v_{hkl} im Laufe der Versuchsdauer kontinuierlich an. Nachbarwerte fallen bei den langsamsten Flächen manchmal innerhalb der Grenzen der angegebenen Schwankungen. Es muß besonders betont werden, daß sich für v_{111} vom Anfang bis zum Ende der mit einer Kombination von {111} + {110} + {100} abgeschlossenen Reihe kein Betrag fand, der außerhalb der Meßfehler von

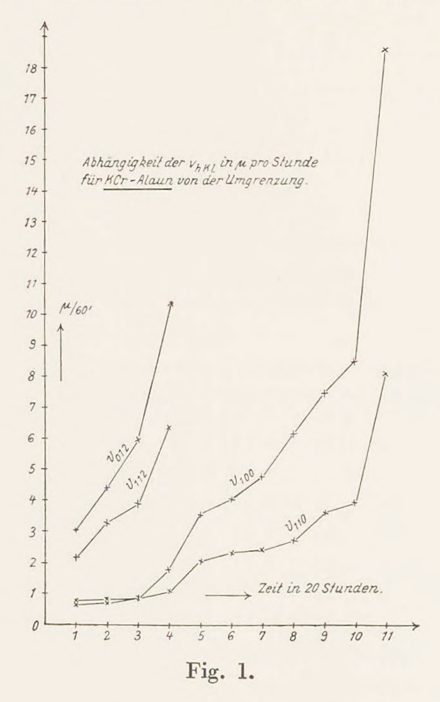


Fig. 1.

$\pm 5\ \mu$ gelegen hätte. (Die in den Tabellen bisher immer angegebenen Zahlen in μ pro Stunde sind natürlich deswegen auf Bruchteile von μ angebbar, weil sie sich aus dem Gesamtbetrag einer 20stündigen Versuchsdauer ergeben haben.)

Am besten bringt wohl die Fig. 1 zum Ausdruck, wie mit zunehmender Verkleinerung der von den Zwischengebieten und von den schnellen Flächen {210} und {112} eingenommenen Oberflächenanteile, die sich zwangsläufig bei fortschreitendem Wachstum der Versuchs-

körper ergeben mußte, alle Werte immer mehr ansteigen. Besonders ist dies für die beiden langsamsten Flächen deutlich zu erkennen, die, solange die schnellen Flächen selbst noch in für die Messung hinreichender Größe vorhanden waren, so gut wie gar nicht ihre g. V. G. geändert haben. Nachdem aber die Messungen für {120} und {112} wegen der Kleinheit ihrer Flächen abgebrochen werden mußten, steigen die Werte der langsamsten Flächen in außerordentlich starkem Maße zu Beträgen an, wie sie vorher nur die schnellsten Flächen aufgewiesen haben.

Die Deutung dieser auffälligen Beobachtung wurde natürlich zuerst in der Annahme gesucht, daß die Übersättigung in der Lösung, etwa infolge gleichbleibender Erzeugung durch die Verdunstung, aber zunehmend geringerem Verbrauch durch die immer kleiner werdende Oberfläche der schnellst verzehrenden Flächen und Zwischengebiete, von Anfang bis Ende der Versuchsreihe kontinuierlich angestiegen sei. Sicher wird das bis zu einem gewissen Grade trotz der mittels der Gewichtszunahme eines Probekörpers vor Beginn und nach Schluß einer Wachstumsdauer von 20 Stunden als vergleichbar und nur in engen Grenzen schwankend befundenen Übersättigungswirkung auch möglich gewesen sein. Jedoch zeigte sich die gleiche Erscheinung wieder, als bei völlig unbedecktem Gefäß und doch sicher nicht immer gleichmäßiger Verdunstungsgeschwindigkeit, auch bei von Anfang an höherer Übersättigung (etwa 0,5 %) analoge Versuchsreihen ausgeführt wurden. Auch hier trat wieder die gesetzmäßige Zunahme der v_{hkl} der langsamsten Flächen deutlich hervor.

Andererseits zeigte sich auch am NH_4 Al-Alaun die gleiche Erscheinung, wenn auch etwas weniger stark, obwohl dort, wie erwähnt, die Unterschiede in den v_{hkl} nicht so erheblich sein konnten. Doch war gerade hier folgende bezeichnende Beobachtung zu machen. Es waren drei Kugeln mit a) 20,3 mm, b) 28,6 mm und c) mit 35,5 mm, absichtlich von möglichst verschiedener Größe, verwendet worden. Wäre jetzt auch hier nur die ansteigende Übersättigung die Ursache der beobachteten Inkonstanz der g. V. G. gewesen, so hätten große wie kleine Kugeln bezw. deren Flächenarten, ihr gleichmäßig unterliegen

müssen. Es zeigte sich aber, daß die kleinste Kugel bei allen Messungen die größten Werte der g.V.G. aufwies, während die mittlere Kugel auch die mittleren Werte ergab. Dies gab den entscheidenden Hinweis dafür, daß, ebenso wie es inzwischen auch durch die im nachfolgenden besprochenen Ergebnisse von A. Neuhaus als sicher gelten konnte, vornehmlich infolge der zunehmenden Verkleinerung der geschwinden Flächen die Inkonstanz ohne direkte Änderung der Übersättigung im ganzen Wachstumsraum (W. R.) bewirkt sein mußte. Denn während an der größten Kugel noch die schnellen Flächen in erheblichem Umfange an dem Wachstumskörper beteiligt waren, traten sie an der kleinsten unter identischen Umständen neben ihr wachsenden Kugel bereits immer mehr zurück oder waren bereits virtuell geworden.

Abgesehen davon, daß infolge der noch zu erwähnenden klareren Ergebnisse von A. Neuhaus am Na Cl kein Zweifel mehr an der Richtigkeit dieser Auffassung bestehen konnte, hat aber O. Günther wenigstens für NH_4 Al-Alaun auch noch Einzelmessungen von v_{110} bei verschiedenen genau bestimmten Übersättigungen ausgeführt. Die Messung der Übersättigung geschah dabei mit Hilfe eines Zeiß'schen Eintauchrefraktometers, das dem Verfasser in dankenswerter Weise durch das Entgegenkommen des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Physik zur Verfügung stand. Die Versuche wurden im gleichen Wachstumsraume mit einem früheren Stadium, das noch {112}, {012} und Zwischengebiete aufzuweisen hatte, neben einem Körper, der nur noch {112} als schnellste Fläche besaß, bei 30° ausgeführt. Man sieht aus der nachfolgenden Zusammenstellung in Tabelle 5, wie stark sich die Werte der v_{110} besonders bei niedriger Übersättigung unterscheiden. Bei steigender Übersättigung werden die Unterschiede geringer, sie sind aber sogar bei der ziemlich hohen Übersättigung von 2 % noch deutlich vorhanden. Aus der verschiedenen Änderung mit der Übersättigung ist übrigens auch hier wieder zu ersehen, daß die g. V. G. nicht einfach proportional der Übersättigung sein können.

Tabelle 5.

NH_4 Al-Alaun.

$v_{110}/_{60}'$. Abhängigkeit von schnelleren Nachbarflächen.

Übersättigung	Anfangsstadium mit {112}, {012} u. Zw. geb.	Späteres Stadium nur mit {112}
0,2 %	3,3 μ	18,7 μ
1,0	44,2	76,7
2,0	162,0	172,0

d) Von den Auflösungsversuchen an Hohlhalbkugeln sei aus der Günther'schen Arbeit nur kurz erwähnt, daß sie analoge Erscheinungen ergaben, wie sie oben für K Al-Alaun vom Verfasser geschildert worden sind. Es ist aber bemerkenswert, daß auch hier wieder sowohl bei K Cr- wie bei N H_4 Al-Alaun die Form {221} im Gegensatz zu K Al-Alaun vollkommen fehlte. Also zeigte sich auch hier eine bis zur quantitativen Nachprüfung als „qualitativ" zu bezeichnende Korrelation.

3. Wachstumsuntersuchungen am K Al-Alaun von W. Butzlaff.

Durch die Freundlichkeit von Herrn Prof. Dr. A. Johnsen wurde mir das Manuskript einer infolge des Krieges nicht vollendeten Arbeit eines seiner Schüler, des Herrn W. Butzlaff, aus dem Jahre 1913/14 zugänglich gemacht.

Butzlaff erhielt bei verschiedenen Graden der Übersättigung, die nach einer von A. Schubnikow[1] erprobten Methode bestimmt worden waren, die in folgender Tabelle 6 zusammengefaßten Werte für die g. V. G. von {111} des K Al-Alauns. Benutzt wurden als Ausgangskörper in der Lösung bewegte reine Oktaeder, die bei 30° in einer durch Verdunstung übersättigten durchgerührten Lösung wuchsen.

Tabelle 6.

Übersättigung in %	0,73	1,67	2,47	3,30
v_{111} in μ pro Stunde	6	23	44	77

Fig. 2 zeigt das Ergebnis graphisch und weist deutlich darauf hin, daß die Zunahme von v_{111} nicht ein-

[1] A. Schubnikow, Z. f. Krist. 53. 433. (1914.)

fach proportional der Steigerung der Übersättigung erfolgt.

Ferner erhielt Butzlaff für die g. W. G. von {111}, {110} und {100} des K Al-Alauns bei leider nicht genauer definierten Übersättigungen, die Verfasser aber durch Vergleich mit den vorhin besprochenen Daten von O. Günther bei a) zu etwa 1 %, bei b) zu etwa 2 % ganz roh schätzen möchte, die folgenden Verhältniswerte:

	v_{111}	v_{110}	v_{100}
a)	1	3,0	3,2
b)	1	2,2	2,4

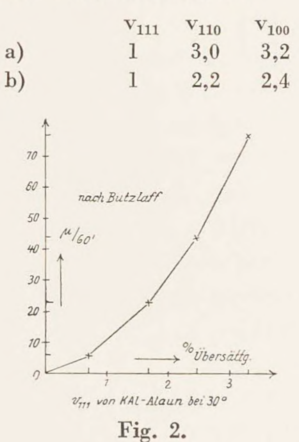


Fig. 2.

Man sieht, daß genau wie beim K Cr- und NH_4 Al-Alaun aus diesen Zahlen im Verein mit den oben angeführten (p. 1215, Tabelle 1) des Verfassers auch bei K Al-Alaun die Verhältnisse der g. V. G. der genannten Flächenarten mit geänderter Übersättigung geändert werden. Vor allem fällt auf, daß bei den zweifellos sehr hohen Übersättigungsgraden, die W. Butzlaff angewendet hat, das Oktaeder den g.V.G. von {110} und {100} immer näher kommt.

Gleichzeitig sind von Butzlaff für wechselnde Übersättigungen die Neigungswinkel der den besonders aus den Untersuchungen von Miers[1] her bekannten flachen Triakisoktaedern entsprechenden Vizinalen auf {111} gemessen worden. Miers beobachtete bekanntlich die Kristalle während ihres Wachstums mit dem Goniometer und fand, daß die scheinbaren Oktaederwinkel ständig in verschiedenem Maße von dem theoretischen Winkel abwichen. Er erklärte bereits

[1] H. A. Miers, Z. f. Krist. 39. 220. (1904).

damals dieses Verhalten durch die an der Kristalloberfläche ständig wechselnde Konzentration, die nicht durch Konzentrationsströme bedingt sein könnte. Butzlaff konnte nun durch Messung der Vizinalenneigungen diese zu den Übersättigungsgraden, bei denen sie gewachsen waren, in Beziehung setzen. Wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist, wird die Neigung α der Vizinalen zum Oktaeder größer, je höher die Übersättigung ist, bei der sie entstehen.

Übers. in %:	0,73	1,67	2,46	2,48	3,30
α in ′ :	4,0	11,6	15,8	18,7	30,2

Schließlich sind noch Versuche zu erwähnen, bei denen Butzlaff in übersättigten Alaunlösungen mit Boraxzusatz Messungen ausgeführt hat. Nach dem Zusatz von Borax müssen die Lösungen infolge eingetretener Löslichkeitserhöhung erst wieder zur Sättigung gebracht werden. Ein Zusatz von 1 g zu 100 ccm Lösung bewirkte (bei etwa auf 1—2 % zu schätzender Übersättigung) eine starke Erhöhung der g. V. G. von {110} und {100} bezw. eine besondere Verlangsamung von {111}; denn es ergab sich z. B. $v_{111} : v_{110} : v_{100} = 1 : 7 : 8{,}5$. Dies ist deswegen besonders bemerkenswert, weil ja bekannt ist, daß besonders hoher Boraxzusatz schließlich {100} als Endkörper hervorbringt. Die Änderungen, die Boraxzusatz auf die g. V. G. hervorbringt, kehren ihren Sinn also für die einzelnen Flächen mit zunehmendem Boraxgehalt um, wobei die Lösung, die anfangs noch sauer reagiert, immer stärker alkalisch wird. Wir wollen daran nur erkennen, daß der trachtändernde Einfluß offensichtlich in manchen Fällen sehr kompliziert sein kann, und dadurch nicht immer dem verhältnismäßig einfachen Fall der Beeinflussung von Na Cl durch Harnstoff zu entsprechen braucht (vgl. weiter unten p. 1273).

4. Neue Messungen an NaCl in reinen und harnstoffhaltigen Lösungen.

a) Die Versuche, die A. Neuhaus ausführte, hatten den Zweck, die im Laufe der gleichartigen Untersuchungen mit F. Gille klar zutage getretene Notwendigkeit besserer

Übersättigungsbedingungen[1] zu erreichen und dabei gleichzeitig alle Messungen an besseren Wachstumsflächen vorzunehmen, die auf natürlichem Wege durch Kugelwachstum erhalten worden waren.

Daß dieser Zweck mit der bei A. Neuhaus[2] angewendeten Apparatur, die die Erzeugung und Kontrolle der Übersättigungen vollkommen unabhängig von der Tension des H_2O der Außenatmosphäre durch Benutzung eines regulierbaren, gleichmäßigen Stromes getrockneter Luft vornimmt, vollkommen erreicht worden ist, möge aus den Abb. 4, 5 und 6, Taf. XXXII, ersehen werden; weitere enthält die ausführliche Arbeit. Abb. 4 zeigt ein bei sehr geringer Durchleitungsgeschwindigkeit der getrockneten Luft (etwa 20 Liter pro Tag) erhaltenes Anfangsstadium. Man sieht, daß die Regelmäßigkeit und Güte der Flächenanlage den Alaunen keineswegs nachsteht. Allerdings ist beim NaCl die dabei wirksam gewesene Übersättigung recht viel geringer, als man sie beim Alaun ohne Schaden anwenden darf. Sie beträgt nach den Bestimmungen, die am Ende einer Versuchsreihe durch Wägung der bei hermetisch geschlossenem Gefäß sich noch ergebenden Restübersättigung (die Versuche sind stets bei $30,34^0 \pm 0,01^0$ ausgeführt) vorgenommen wurden, im Höchstfalle, bei der angegebenen geringsten Durchleitungsgeschwindigkeit von trockener Luft und Anwesenheit mehrerer Wachstumskörper im Wachstumsraum, etwa 3,3—3,6 mg NaCl in 3,25 Litern Lösung. In der üblichen Ausdrucksform sind dies nur 0,0003 %. Mit diesem Wert sind aber nur die bei ganz langsamen Durchleitungsgeschwindigkeiten möglichen Übersättigungen charakterisiert. Abb. 4 zeigt weiter, daß neben den „Zwischengebieten" nur {100}, {111}, {210} und {110} auftreten. Letzteres ist, was im Hinblick auf die recht mangelhafte Entwicklung bei den früheren Versuchen (Z. f. Krist. **65**. p. 232. Fig. 5 und 6) erwähnenswert ist, ebenso glatt und eben entwickelt, wie etwa {210}. Es ist dies bei (110) und (011) sehr gut zu erkennen. Zur Orientierung diene der Spaltbarkeitssprung

[1] Vgl. Z. f. Krist. **65**. 247 (1927).

[2] Die Arbeit ist in Z. f. Krist. im Druck.

parallel (0$\bar{1}$0), der mitten durch (1$\bar{1}$1) geht. Bild 5 zeigt die schöne Kombination {001} + {111} + {201}, die man bei dieser Art der Durchführung der Wachstumsversuche an Na Cl ebenso ebenflächig und scharfkantig wie modellartig erhalten kann. Bild 6 zeigt die Charakteristika eines Wachstumskörpers, der bei einem Harnstoffgehalt von 4,6 % aus einem bei reiner Lösung entstandenen Anfangsstadium sich entwickelt hat. Die {210}-Flächen, die bei Beginn also vorhanden waren, sind verloren gegangen; sie treten bei diesem Harnstoffgehalt auch überhaupt nicht auf, wenn man das Wachstum der Kugeln gleich von Anfang an in der Lösung mit 4,6 % Harnstoffgehalt erfolgen läßt. Das entstandene Gebiet hat unverkennbar die Lage des {110}, ist aber in merkwürdiger Rauheit entwickelt. Das Viereck auf (1$\bar{1}$1) ist nur zum Orientieren beim Ausmessen angebracht worden. Auf viele andere interessante Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden.

b) An Messungsergebnissen seien folgende als besonders wesentlich aus dem reichhaltigen Material von Herrn Neuhaus hervorgehoben. Wir betrachten dazu in Tabelle 7 (siehe p. 1227) eine Reihe für den vorliegenden Zweck erst zusammengestellter Versuche (1—4) bei verschiedenen Durchleitungsgeschwindigkeiten[1] der getrockneten Luft. Bei jedem Versuch ist eine „Wachstumsgesellschaft“ im gemeinsamen „Wachstumsraum“ vorhanden, die „Wachstumsteilnehmer“ sind aber nicht identische Kombinationen, sondern entsprechen verschiedenen Stadien der Entwicklung. Wir wollen diese vorher z. B. in einem besonderen, gleichartigen Apparat gezüchteten verschiedenen Wachstumskörper als IV-, III-, II- oder I-K. bezeichnen, je nachdem, ob sie eine vier-, drei-, zweizählige Kombination oder die einfache Form des Würfels darstellen. Die Art der Kombination selbst aus den Flächen {100}, {111}, {210} und {110} ist aus der in dieser Reihenfolge steigenden g. V. G. zu erkennen, da ja {110} zuerst, danach {210} verschwindet.

Bei Versuch 1 besteht also die Wachstumsgesellschaft (W. Ges.) aus je einem IV-, III-, II- und I-Körper. Wir

[1] Die Luft wird zwar durch den Apparat, aber nur über die Oberfläche der Lösung geleitet.

hätten nun zu erwarten, daß alle Flächen {hkl}, die an mehreren der Körper auftreten, infolge der im ganzen W. R. identischen Bedingungen (es wurde selbstverständlich genügend intensiv gerührt) auch identische g. V. G. aufweisen sollten. Dies ist aber, wie ein Vergleich der in μ pro Tag angegebenen Werte, z. B. für {210} oder {111} ergibt, nicht der Fall. Vielmehr weist an der niedrigerzähligen Kombination die Fläche stets eine (übrigens weit außerhalb der Messungsfehler liegende) größere g.W.G. auf. Dies ändert sich auch nicht, wenn wir Versuch 2 betrachten, wo nur je ein IV-, II- und I-K. Wachstumsteilnehmer sind. Vergleichen können wir hier natürlich zunächst nur {111} am IV- und am II-K. Außerdem aber hat sich hier {100} messen lassen und kann mit dem gleichen Ergebnis wie oben die anderen Flächenarten verglichen werden. Der Wert Null am IV-K. ist besonders charakteristisch. Bei 23 l/Tag Luftdurchleitung ist ja aus Versuch 1 zu entnehmen, daß an keinem der vier Körper eine außerhalb der Meßfehler liegende g. V. G. für {100} beobachtet werden könnte. Wir müssen uns später fragen, woher diese zum mindestens praktisch, wenn nicht sogar absolut vorhandenen Nullwerte für {100} kommen. Wir wollen hier in solchen Fällen von „Schwellenwerten“ sprechen, die im Falle der Nullwerte der g. V. G. noch nicht überschritten gewesen sein sollen, vorläufig ohne Rücksicht darauf, ob es sich tatsächlich um Schwellen handelt oder nicht.

Um gleich hier den Verdacht in Richtung der früher genügend erörterten „Löslichkeitsunterschiede“ von so großen Kristallflächen auszuschließen, sei besonders darauf hingewiesen, daß bei diesen minimalen Übersättigungen sich ja sehr leicht ein irgendwie vorhandener Unterschied der Flächen in dieser Hinsicht unbedingt hätte finden lassen müssen. Aber noch viel mehr wird diese Möglichkeit in einem weit über die Valeton'schen Versuche[1] hinausgehenden Maße ausgeschaltet, durch Versuche, bei denen A. Neuhaus bei vollkommener Einstellung der Luftdurchleitung im abgeschlossenen Gefäß tage-

[1] Ber. d. math. phys. Kl. d. K.S.Ges. d. W. **67**. 1—59.

lang dauernde Versuche an NaCl-Kugeln ausgeführt hat, bei denen keinerlei Löslichkeitsverschiedenheit für irgend welche Vektoren der Kugel bemerkt werden konnte.

Versuch 3 zeigt, daß diese Schwellenwerte an {100} auch noch an einem III-K. nicht überschritten werden, trotz stärkerer Luftdurchleitung, obwohl an diesem die {210}-Flächen bereits so klein waren, daß sie nicht mehr gemessen

Tabelle 7

v_{hkl} in μ/Tag für Na Cl.

(Abhängigkeit von schnelleren Nachbarflächen)

No.	Trockene Luft	{110}	{210}	{111}	{100}	{210}	{111}	{100}	{111}	{100}	{100}
1	23 l/Tg	98	50,7	35,7	0	56,8	37,2	0	46,7	0	0
2	51 l/Tg	335	188	91,8	0	—			113	5,6	6,7
3	59 l/Tg	243	162	81,3	0	?	94,7	0	101	9,9	12,5
4	70 l/Tg								289	43,5	85
5	67 l/Tg C_{Ha}=4,6 %	500	500	92,3	5,7	—			96	34,3	37,7

werden konnten. Die Steigerung des v_{111} vom IV- zum III- und II-Körper ist wieder klar zu erkennen. Kraß tritt auch noch bei Versuch 4 die Steigerung von v_{100} vom II-K. zur einfachen Form auf. — Wie Versuch 5 beweist, ist auch bei einem Harnstoffgehalt in der Lösung (hier 4,6 %) kein Unterschied in der besprochenen Gesetzmäßigkeit vorhanden. (Die Klammer bei den Werten für {110} und {210} weist auf die

oben bereits unter a bei Bild 6 besprochene Erscheinung hin, daß die beiden Flächenarten, die vor dem Versuch vorhanden waren, beim Wachstum in 4,6 % Ha-haltiger Lösung in ein einziges Wachstumsgebiet übergehen.)

Wir mußten bei Besprechung der Günther'schen Ergebnisse bereits vorgreifen auf den in den obigen Gesetzmäßigkeiten klar erkennbaren Beweis dafür, daß die g.V.G. einer Fläche nicht konstant ist, sondern in Abhängigkeit von den Nachbarflächen sich befindet. Wir können ohne Rücksicht auf das Zustandekommen einer derartigen Beeinflussung, für die wir in einem späteren Abschnitt eine Erklärung geben wollen, sagen, daß die Anwesenheit schnellerer Flächen an einem W.K. die g.W.G. angrenzender langsamerer Flächen herabmindert. Die Flächen zeigen ihre optimale g.W.G. erst dann, wenn sie selbst die schnellsten Flächen am W.K. sind (selbstverständlich bei im übrigen vollkommen identischen Bedingungen in der Lösung.)

c) Zu diesen Ergebnissen tritt ein weiteres, das an Hand der Zusammenstellung in Tabelle 8 besprochen sei. Versuch 6 weist eine W.Ges. auf, bestehend aus zwei III-K., einem II-K. und {100}. Die beiden III-K. sind aber nicht streng vergleichbar, weil sie verschiedenen Entwicklungsstadien entsprechen, der eine besitzt noch große, der ander nur noch kleine {210}-Flächen. Bei dem letzteren sind sie am Schlusse

Tabelle 8

v_{hkl} in μ/Tag für Na Cl.

(Abhängigkeit von verschiedener Größe der schnelleren Nachbarflächen).

No.	Trockene Luft	großes {210}	{111}	{100}	kleines {210}	{111}	{100}	{111}	{100}	{100}
6	57 l/Tg	151	80	0	—	85,1	0	98	0	0

No.	Trockene Luft	großes {111}	{100}	{100}	kleines {111}	{100}	{100}
7	50 l/Tg	266,5	10	60	315,7	59	60

des Versuches sogar nicht mehr ausmeßbar. Die Wirkung auf v_{111} ist bei beiden Körpern daher wie ersichtlich auch nicht dieselbe. Wir müssen also folgern, daß der Einfluß der schnelleren Nachbarflächen sich kontinuierlich ändert und gemäß der eigenen Verkleinerung abnimmt. Versuch 7 zeigt die gleiche Erscheinung bei einer zu verschiedenen Zeiten bei gleicher Luftdurchleitung fortentwickelten W.Ges. bestehend aus II- und I-K. Dabei hat der II-K. beim zweiten Versuch bereits stark verkleinerte, aber noch gut meßbare {111}-Flächen aufgewiesen. Insbesondere war an dem gerade kubooktaedrischen Habitus aufweisenden jüngeren II-K. noch keine Kombinationskante der {100}-Flächen vorhanden, die dagegen im zweiten Falle über die Hälfte ihrer an der einfachen Form möglichen Länge besaß. Wir bemerken, daß im ersten Falle für {100} der Schwellenwert nicht weit überschritten ist, während im zweiten Falle fast ebenso starkes Wachstum eingetreten ist wie am reinen {100}.

d) Die beiden letzten Beispiele könnte man deswegen für nicht ganz streng vergleichbar halten, weil sie bei zwar gleicher Luftdurchleitung, nicht aber bei streng identischer W.-Ges. gewachsen sind, wodurch die wirksame Übersättigung etwas verändert gewesen sein könnte. Daß diese Bedenken hier jedoch nicht zutreffen, zeigt die genaue Übereinstimmung der v_{100} der I-K. Im allgemeinen müssen wir aber bedenken, daß wir nur die Erzeugung der Übersättigung in der Hand haben, während den Verbrauch die Wachstumsgesellschaft selbst regelt. Da sie mit ihrer fortschreitenden Entwicklung weniger gebraucht, steigert sich bei gleichem Angebot die verfügbare Übersättigung und zwingt die W.Ges. zu stärkerem Wachstum. Die im W. R. „wirksame“ Übersättigung ist dadurch bei gleicher Erzeugung von der Höhe des Verbrauchs abhängig[1]. Wir verstehen daher, daß aus der Zusammenstellung in Tabelle 9 bei möglichst gleicher Luftdurchleitung bei den verschiedenen Versuchen, auch für die jeweils geschwindesten Flächen der betreffenden zu einer

[1] Der gleichen Schwierigkeit entgeht man bei genauer Überlegung auch nicht, wenn man mit einem Apparate des Krüger'schen Prinzipes arbeitet.

Tabelle 9

v_{hkl} in μ/Tag für Na Cl

(Abhängigkeit der „wirksamen Übersättigung“ von Zahl und Art der Wachstumsteilnehmer.)

No.	l/Tg	W.-Ges.	{110}	{210}	{111}	{100}	{111}	{110}	{100}
8	51	I II — IV	335	188	92	0	113	5,6	6,7
9	51	I II IIIa IIIb	—	302	124	0	114	7	9
10	44	I II III —	—	196	106	0	134	14	15
11	50	I II — —	—	—	—	—	316	58	60

W.Ges. vereinigten Kombination, eine von der jeweils wirksam gewesenen Übersättigung abhängige, verschiedene g. W. G. herauskommen muß. So ist bei Versuch 8 in Anwesenheit *eines* IV-K. {111} am II-K. und {100} am I-K. kleiner als in Versuch 9 bei sonst gleicher Erzeugung der Übersättigung, aber geringerem, durch die *zwei* III-K. bedingtem Verbrauch. Dies steigert sich in Versuch 10, wo nur *ein* III-K. am Verbrauch mitbeteiligt ist, trotzdem hier sogar weniger Übersättigung erzeugt worden war. Bei Versuch 11 ist der Unterschied natürlich besonders stark, weil die langsam wachsenden Flächenarten dieser W.Ges. aus je einem II- und I-K. das Angebot nicht in genügendem Maße verzehren.

Daher wäre es notwendig gewesen, *die eigentlich wirksame Übersättigung in allen Fällen zu bestimmen*; bei den außerordentlich kleinen Beträgen erscheint dies fast unmöglich. Doch muß es bei den künftigen Versuchen durch sorgfältigste Bestimmung der nach einem Versuch verbliebenen Restübersättigung (durch Wägung der Zunahme einer Probekugel bei vollkommen abgedichtetem Gefäß) möglich zu machen versucht werden, da alle weiteren Bemühungen in Richtung der quantitativen Auswertung hierauf gegründet werden müssen. Für höhere Luftdurchleitungsgeschwindigkeiten besteht bei der inzwischen in verschiedener Hinsicht noch vervollkommneten Apparatur [1] auch

[1] Es verdient, mit Anerkennung erwähnt zu werden, daß der Laborant des Instituts, Herr A. *Stechow*, stets mit viel Geschick die ihm angegebenen Verbesserungen sowie die benützte Apparatur selbst, ausgeführt hat.

begründete Hoffnung, dies dringend notwendige Ziel zu erreichen. Wären unsere Durchleitungszahlen in l Luft pro Tag nicht nur ein Maß für die erzeugte, sondern auch für die wirksam gewesene Übersättigung gewesen, so hätten wir aus Tabelle 7 leicht eine Abhängigkeit der v_{hkl} von der wirksamen Übersättigung ablesen können, wenigstens für die jeweils an einem der W. K. als schnellste Flächen vorhandenen. Dies ist uns aus den erörterten Gründen leider zurzeit noch nicht möglich.

e) Ferner sei noch von den W.-Versuchen in harnstoffhaltigen Lösungen das Notwendigste hier berichtet. Ebenso wie für die reine Lösung von A. Neuhaus die von F. Gille und K. Spangenberg gefundenen Verhältniswerte $v_{100} : v_{111} : v_{110}$ als für ziemlich hohe Übersättigungen (deren Maß aber infolge des soeben Ausgeführten leider noch nicht genauer angebbar ist, künftig aber hoffentlich sein wird) geltend bestätigt werden konnten, so wurden auch die von G. Friedel mit Unrecht bezweifelten Werte von $v_{100} : v_{111}$ usw. in harnstoffhaltiger Lösung bestätigt (vgl. z. B. Versuch 17, Tabelle 10, p. 1232). Die Daten von A. Neuhaus lassen es unmöglich erscheinen, daß die von G. Friedel ausgesprochene Meinung, daß das Verhältnis $v_{111} : v_{100}$ nicht wesentlich unter den Wert 1 : 1 heruntergehen könnte, eine Berechtigung hat. Die Diskussion dieser Frage, die eine solche Möglichkeit höchstens bei einem wesentlichen Fehler von Gille und Spangenberg zuließ (vgl. Z. f. Krist. **65**. p. 245), darf also zuungunsten der Friedel'schen Ansicht als abgeschlossen gelten. Einer Verallgemeinerung dieser Ansicht zufolge dürften wir ja auch keine andere Form, etwa {110}, als Endkörper am NaCl beobachten, und das ist doch ebenso sicher der Fall, wie die Beobachtung des reinen {111} alt ist.

Es scheint auch, als ob die eigene Beobachtung G. Friedel's seiner Ansicht widerspricht, denn er berichtet[1], daß in Hohlformen, genau wie beim Konvexwachstum, bei der Konkavauflösung unter Zusatz von Harnstoff {111} auftritt; es ist allerdings aus der betreffenden Stelle nicht genau zu

[1] G. Friedel, Bull. soc. fr. Min. 48. p. 11.

ersehen, ob daneben noch {100} beobachtet worden ist. Die Beobachtungen von A. Neuhaus an Hohlhalbkugeln haben nun für deren Auflösungsformen ergeben, daß in reiner Lösung {111} nicht die langsamste Fläche sein dürfte, wie man nach Poppe[1] erwarten sollte; wenigstens wurde nie eine deutliche {111}-Fläche erhalten. Es wurde hierbei vielmehr der Befund von G. Friedel, daß sich {100} als langsamste Auflösungsfläche bildet, bestätigt.

Tabelle 10

v_{hkl} in μ/Tag für Na Cl.

(Abhängigkeit vom Harnstoffgehalt der Lösung)

No.	1/Tg	C_{Ha}	{110}	{210}	{111}	{100}
12	23	0,0 %	98	50,7	37,5	0
13	21	4,6	117	103	18	0
14	24,5	10,5	196	196	8,8	0

No.	1/Tg	C_{Ha}	{111}	{100}	{100}
15	70	0	289	43,5	85
16	67	10,5	22,7	26,7	25,6
17	50	18	8,1	21,7	23,3

f) Wichtiger als diese Nachprüfungen der früheren Ergebnisse sind die Beobachtungen, die sich aus den Versuchen 12, 13 und 14 der Tabelle 10 entnehmen lassen. Wir finden dort bei ähnlicher Luftdurchleitung an einem IV-K. v_{111} mit steigender Harnstoffkonzentration C_{Ha} stark verlangsamt, {100} bleibt unter dem „Schwellenwert". Die Flächen {110} und {210}, von denen wir bereits berichtet haben, daß {210} bei höheren Harnstoffzusätzen überhaupt unmöglich wird, zeigen dagegen eine Zunahme ihrer g.W.G. Das ist um so auffälliger, als die erzeugte Übersättigung

[1] W. Poppe, N. Jb. f. Min. B.B. 38. 363. (1915).

gleichartig war, und bei der bekannten Viskosität der harnstoffhaltigen Lösungen eher eine geringere Verdunstung und infolgedessen bei Versuch 13 und 14 eher eine kleinere „wirksame“ Übersättigung im W. R. anzunehmen ist. Dann muß aber diese Steigerung der g.W.G. von {110} gegenüber der spezifischen Verlangsamung von {111} in der Wirkung des Lösungsgenossen selbst ihre Ursache haben. Dies konnte um so weniger erwartet werden, als wir wissen, daß infolge der größeren Viskosität die Diffusion behindert ist, so daß gerade die schnell wachsenden Flächen hierdurch hätten gebremst sein müssen. Wie sich demgegenüber {100} verhält, könnte höchstens aus Versuch 15, 16 und 17 entnommen werden. Danach scheint es sich ja zu verlangsamen, aber nicht so spezifisch wie {111}. Wir müssen jedoch bedenken, daß die letztgenannten drei Versuche hinsichtlich ihrer erzeugten Übersättigung nicht streng vergleichbar sind, also erst recht nicht hinsichtlich der wirksam gewesenen Übersättigung. Die Unterschiede der Versuche in dieser Richtung allein könnten bereits die Abnahme von v_{100} hervorgebracht haben.

Es muß zum Schluß des Berichtes über die im folgenden benötigten Daten von A. Neuhaus überhaupt erwähnt werden, daß manches Ergebnis sich noch viel klarer hätte durch Versuchsreihen belegen lassen, wenn wir von vornherein geahnt hätten, welcher Effekt herauskommen würde. Da aber fast alle hier aufgeführten Beobachtungen dem nach unseren bisherigen Anschauungen zu Erwartenden nicht entsprachen, so war auch eine systematische Abänderung der Faktoren nicht möglich, die wir erst im Verlauf dieser Arbeit als die g.W.G. der Flächen so wesentlich und wirksam beeinflussend erkennen konnten. Es ist selbstverständlich, daß die weiteren Versuche eine bessere Grundlage für systematische Arbeiten finden, als es bislang möglich war. Allerdings ist es für die Abhängigkeitsbestimmung von einem der Faktoren, die wirksam sind, nicht gerade bequem geworden, daß soviel Gewicht auf die Größe und Umgrenzung der W. K. sowie auf die Art der W. Ges. selbst gelegt werden muß. Doch läßt sich bekannten Effekten jedenfalls besser begegnen als unbekannten.

II. Zur Theorie der Reaktion zwischen Kristall und Lösung.

A. Formulierung der Abhängigkeit der Verschiebungswirkung von Konzentration und physikalischer Verschiebungsgeschwindigkeit.

a) Der Berthoud'sche Ansatz und seine Anwendung.

In der Einleitung ist bereits davon die Rede gewesen, daß wir bei Annahme einer von der Flächenart abhängigen Reaktionsgeschwindigkeit in der Grenzschicht gegenüber der Lösung zwangsläufig eine von dieser Flächenart abhängige Konzentration erhalten müssen. Diese muß sich von der Sättigungskonzentration C_0 um so mehr unterscheiden und der im ganzen Wachstumsraum wirksamen Konzentration C_2 um so ähnlicher werden, je kleiner die Reaktionsgeschwindigkeit k_{hkl} ist. Sie wird C_0 ähnlicher werden, je größer k_{hkl} ist. Die Grenzschichtkonzentration soll der Einfachheit halber mit Valeton[1] und Friedel[2] als C_1 bezeichnet werden, obwohl die früher (Z. f. Krist. **59**. p. 398) von uns gebrauchte Bezeichnung C_x^{hkl} ihre Abhängigkeit von der Flächenart besser ausdrückt. Den Zusammenhang von C_1 mit der nicht unendlich großen Reaktionsgeschwindigkeit hat nun Berthoud[3], wie oben bereits erwähnt wurde, zuerst richtig erkannt gehabt. Er stellte wegen der Notwendigkeit, daß Zufuhr durch Diffussion (— Wir beziehen uns im allgemeinen nur auf den Wachstumsvorgang, wenn es kürzeren Ausdrucks halber nicht notwendig ist, die Umkehr der Umstände beim Auflösungsvorgange besonders zu betonen —) und Verbrauch durch Anlagerung zu einem stationären Zustand führen müssen, folgenden grundlegenden Ansatz auf:

$$(1) \quad \frac{dx}{S.dt} = \frac{D}{s}(C_2 - C_1) = k(C_1 - C_0),$$

[1] J. J. P. Valeton, Z. f. Krist. **59**. 335 („II") und **60**. 1. („III").
[2] G. Friedel, Bull. soc. fr. Min. 48. 12.
[3] A. Berthoud, Journ. chim. phys. **10**. 633/34 (1912).

wobei $\frac{dx}{S.dt}$ die Anlagerung auf einer Fläche von S qcm in gr pro Oberflächen- und Zeiteinheit sein soll, D der Diffusionskoeffizient der Lösung, s die Dicke der Schicht, in der unabhängig von der Rührung oder Konvektion die Diffusion allein den Stoff transportiert, und k der „Koeffizient der Kristallisationsgeschwindigkeit", wie ihn Berthoud nennt. Es sei bemerkt, daß

$$\frac{dx}{S.dt} = \frac{v_{hkl} \cdot \rho}{dt}$$

wo v_{hkl} die experimentell zumeist gemessene Verschiebung einer Flächenart {h k l} in der Normalenrichtung in cm und ρ das spezifische Gewicht der Kristallsubstanz bedeuten. Die Gleichung (1) besagt also, daß die durch Diffusion im stationären Zustand ständig nachgelieferte Substanz, die pro Oberflächeneinheit in der Zeiteinheit angelagert wird, a) direkt proportional dem Konzentrationsgefälle von der allgemeinen Außenkonzentration C_2 zur Grenzschichtkonzentration C_1 sowie der Diffusionsgeschwindigkeit, $\frac{D}{s}$, sein soll, aber andererseits auch b) direkt proportional sein soll dem an der Grenzschicht wirksamen Übersättigungsbetrag $(C_1^{hkl} - C_0)$ sowie der Reaktions- (Anlagerungs- bezw. Abtragungs-)Geschwindigkeit k_{hkl}.

Es ist bemerkenswert, daß Berthoud nichts über eine Verknüpfung von k_{hkl} mit $(C_1^{hkl} - C_0)$ geäußert hat und wahrscheinlich die von Valeton und Friedel angenommene Proportionalität garnicht im Sinne gehabt hat. Durch einfaches Eliminieren von C_1 gelangt man mit Berthoud zu dem Ausdruck

$$\text{(2)} \quad \frac{dx}{S.dt} = \frac{D}{s + \frac{D}{k}} \cdot (C_2 - C_0) = R \cdot (C_2 - C_0)$$

Es ist aus den Diskussionen dieser Formel durch Valeton und Friedel genügend über ihre Beziehungen zur älteren Nernst'schen Theorie der bei $k = \infty$ allein wirksamen Diffusion gesagt worden, als daß es hier noch notwendig wäre, hierauf einzugehen. Dagegen sind vielleicht folgende Überlegungen ganz nützlich.

Wenn wir die in einem späteren Abschnitt besonders betrachtete Abhängigkeit der vorkommenden Größen von der Temperatur zunächst ganz außer Betracht lassen, so gelten für die obigen Ausdrücke folgende Dimensionen im C G S-System:

$$\frac{dx}{S \cdot dt} = \frac{v_{hkl} \cdot \rho}{dt} = [l^{-2} \cdot m \cdot t^{-1}]$$

Wir wollen diese Größe als die Verschiebungs w i r k u n g bezw. Wachstums- oder Auflösungs w i r k u n g (W. W. oder A. W.) bezeichnen.

Als W a c h s t u m oder A u f l ö s u n g, allgemein als „V e r s c h i e b u n g" einer Kristallfläche bezeichnen wir also den g e s a m t e n V o r g a n g, an dem sowohl die D i f f u s i o n zur Grenzschicht wie die dort einsetzende R e a k t i o n zwischen Kristall und Lösung beteiligt sind. Daher ist je nachdem, welchen Teilvorgang wir betrachten wollen, die oben definierte Verschiebungswirkung $\frac{dx}{S \cdot dt} = \frac{v_{hkl} \cdot \rho}{dt}$ auch als „Diffusionswirkung" zu bezeichnen, die im stationären Zustand gleich der „Reaktionswirkung" sein muß. Wenn die Reaktion dabei zur Substanzanlagerung führt, können wir von „Anlagerungswirkung", im anderen Falle von „Abtragungswirkung" sprechen.

Die Strecken v_{hkl}, gemessen auf der Flächennormalen, bezeichnen wir als Verschiebungs- (Wachstums- oder Auflösungs-) S t r e c k e n (V. Str., W. Str. oder A. Str.). Es ist ersichtlich, daß die Verhältnisse $v_{hkl} : v_{h'k'l'}$ gleich denen der entsprechenden Verschiebungswirkungen sind. Die in der Verschiebungswirkung enthaltenen Werte $\frac{v_{hkl}}{dt}$, die Verschiebungsstrecken pro Zeiteinheit, sind unsere geometrischen Verschiebungsgeschwindigkeiten (g. V. G.), deren Dimensionen: $[l \cdot t^{-1}]$ einer Geschwindigkeit entsprechen.

Die in den Formeln auftretenden Konzentrationsdifferenzen $(C_2 - C_0)$, $(C_2 - C_1)$, $(C_1 - C_0)$ haben als Dimension: $[m \cdot l^{-3}]$. Der Ausdruck $\frac{D}{s}$ hat $\frac{[l^2 \cdot t^{-1}]}{[l]} = [l \cdot t^{-1}]$ d. h. die Dimension einer Geschwindigkeit, ist also weiter oben richtig bereits als Diffusionsgeschwindigkeit bezeichnet worden (bei V a l e-

t o n II. 339 wird leider die Diffusionswirkung $\frac{dx}{S.dt}$ als Geschwindigkeit bezeichnet). Die Größe k muß ebenfalls die Dimensionen einer Geschwindigkeit besitzen und ist daher oben mit Recht als „Reaktionsgeschwindigkeit“ (im einzelnen: Anlagerungs- bezw. Abtragungs-Geschwindigkeit) bezeichnet worden (auch hier wird bei V a l e t o n II. 340 die Wirkung mit „Geschwindigkeit“, die Geschwindigkeit k als „charakteristische Konstante“ bezeichnet).

Schließlich hat in Formel (2), wo der Ausdruck

$$\frac{D}{k} = \frac{[l^2 . t^{-1}]}{[l . t^{-1}]} = [l]$$

eine Strecke bedeutet, auch $R = \frac{D}{s + \frac{D}{k}}$ die Dimension einer Geschwindigkeit, und wir können diese Größe ebenfalls als Verschiebungs g e s c h w i n d i g k e i t (nicht mit V a l e t o n II. 341 als „Reaktionskoeffizient“) bezeichnen. Wir müssen aber diese p h y s i k a l i s c h e V.G. (ph.W.G. bezw. ph.A.G.) streng von der g e o m e t r i s c h e n V. G., d. i. $\frac{v_{hkl}}{dt}$, unterscheiden. Die Strecke $(s + \frac{D}{k})$ ist übrigens die in früheren Arbeiten unter der Annahme der Gültigkeit der N e r n s t-schen Diffusionstheorie vielfach berechnete, nur s c h e i n b a r e Schichtdicke, in der ohne Rührungseinfluß der Stofftransport nur durch Diffussion hätte erfolgen sollen. Es ist bekannt, z. B. nach A. W a g n e r[1], wie die so erhaltenen unwahrscheinlich großen Werte auch noch von Flächenart zu Flächenart verschieden angenommen werden mußten, um nur die Anisotropie von Wachstum und Auflösung der Kristalle erklären zu können. (Vgl. wegen des Nachweises, daß eine Dicke von der so erhaltenen Größenordnung von 10—100 μ wirklich nicht existieren kann, Z. f. Krist. **59**. 387.)

V a l e t o n (II. 340) hat nun für die Reaktionsgeschwindigkeit „k“ folgende Annahmen gemacht: k ist „eine von der Natur der Kristallfläche abhängige Konstante, die wir als ihre charakteristische Konstante“ bezeichnen wollen. Wir führen also die Annahme ein, daß in einem gegebenen Lösungs-

[1] A. W a g n e r, Z. f. phys. Chem. **71**. 434. (1910).

mittel bei gegebener Temperatur jede Fläche e i n e bestimmte charakteristische Konstante k hat, die — wenigstens für nicht allzu große Werte von (C_1 — C_0) — unabhängig von dem Betrag der Über- oder Untersättigung und somit f ü r W a c h s t u m u n d A u f l ö s u n g i d e n t i s c h i s t.

V a l e t o n faßt also „k", das doch die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Kristall u n d d e r a n g r e n z e n d e n L ö s u n g vorstellt, als n u r von der Kristallfläche abhängig auf, obwohl sich doch bei einer Änderung von C_2 zwangsläufig auch C_1 und damit eine der Bedingungen der Reaktionsgeschwindigkeit selbst ändert. Er versucht, für die Unabhängigkeit von k von der Konzentration eine Begründung zu geben, und stützt sich dabei auf H. C. B u r g e r[1]; da dessen holländisch geschriebene Arbeit mir eine Nachprüfung der Einzelheiten erschwerte, seien hier seine Ausführungen auf Grund ihrer Wiedergabe bei V a l e t o n (III. p. 5/6) zugrunde gelegt.

Beim dynamischen Gleichgewicht werde vom Kristall pro Zeit- und Flächeneinheit eine Substanzmenge A abgelöst; dies beruht hauptsächlich auf der Wechselwirkung zwischen Kristall und Lösungsmittel. „Bei verdünnten Lösungen werden wir annehmen können, daß die Wechselwirkung nicht wesentlich anders ist, als wenn der Kristall sich in reinem Lösungsmittel befinden würde; wir können also A als eine von der Konzentration unabhängige Konstante auffassen." Im Gleichgewichtszustand wird nun auch eine Menge B = A an einer bestimmten Kristallfläche pro Zeit- und Flächeneinheit festgehalten. B wird in folgender Weise gefunden: „Ist N die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit, so ist die Zahl der pro Flächeneinheit in der Zeiteinheit anprallenden Moleküle = $\frac{1}{6}\,\bar{c}\,N$, worin $\bar{c}$ die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle vorstellt." Deren Masse ist dann = $\frac{1}{6}\,c.\,N.\,m$; da aber $N.\,m = C_1$ die Konzentration der Lösung an der Kristalloberfläche bedeutet und nur der Bruchteil α festgehalten, der Rest reflektiert werden soll, so ist

$$B = \frac{1}{6}\,\bar{c}\,.\,C_1\,.\,\alpha\;,$$

[1] H. C. B u r g e r, Oplossen und groeien van Kristallen, Doktordissertation, Utrecht 1918.

und im Gleichgewichtszustand

$$B = A = \frac{1}{6} \bar{c} \, C_0 \alpha \, .$$

Bei Unter- oder Übersättigung erhält man dann, da nach obiger Annahme A von der Konzentration unabhängig sein soll, für die W.W. bezw. A.W.

$$G = B - A = \frac{1}{6} \bar{c} \, \alpha \, (C_1 - C_0) = k \, (C_1 - C_0)$$

„Für unsere charakteristische Konstante k erhalten wir also bei obigen Voraussetzungen den Wert $\frac{1}{6}$ $\bar{c}$ α. Da die mittlere Geschwindigkeit $\bar{c}$ bei Gasen und verdünnten Lösungen unabhängig von der Konzentration ist, ist k hier also tatsächlich eine für W. und A. identische, von der Konzentration unabhängige Konstante; und zwar ist k für jede einzelne Fläche proportional der Substanzmenge A, die im Gleichgewichtszustand pro Zeit- und Flächeneinheit ausgetauscht wird.“

Gegen diese Art der Beweisführung möchte der Verfasser sich erlauben, folgendes einzuwenden. Vorher sei als Feststellung vorausgeschickt, daß es grundsätzlich für verfehlt gehalten wird, wenn der Bruchteil α, der bei gegebener Konzentration festgehalten werden soll, unabhängig von der Konzentration sein soll. Weiter unten kommen wir zu Vorstellungen, die ergeben, daß α um so größer sein wird, je mehr die Konzentration sich von der Sättigung entfernt hat. Ebenso dürfte es verfehlt sein, anzunehmen, daß der Betrag A, der die abgelöste Menge darstellt, selbst bei den in Betracht gezogenen „verdünnten“ Lösungen[1] unabhängig von der Konzentration sein soll. Doch berühren diese Fragen die im nachfolgenden Abschnitt II, B ausführlich dargelegte eigene statistische Auffassung des Verfassers und sollen daher hier nicht als ein Argument gegen die obigen Annahmen ins Feld geführt werden. Unabhängig von allen Anschauungen ist aber einzuwenden:

1. Wenn in $G = k \, (C_1 - C_0)$ die Geschwindigkeitsgröße k unabhängig von $C_1 - C_0$ sein soll, so muß $G = \frac{v^{hkl} \cdot \rho}{dt}$ (vgl.

[1] Gesättigte Lösungen von schwerlöslichen Substanzen dürfen natürlich überhaupt nicht als „verdünnt“ bezeichnet werden.

S. 1235) proportional der Außenkonzentration sein. Ist dies aber nicht der Fall, so muß sich in der Dimensionsgleichung $[l^{-2} . m . t^{-1}] = [l . t^{-1}] . [m . l^{-3}]$ bei einer Änderung der linken Seite auch der Geschwindigkeitsfaktor der rechten Seite ändern.

2. Die im nächsten Abschnitt aufgeführten Ergebnisse der Experimente beweisen, daß k nicht proportional der Übersättigung oder Untersättigung sein kann. Es ist daher auch nicht möglich, daß k eine sogar für W. und A. identische Konstante sein kann.

3. Es ist auch ein offenbarer Mangel, daß die Frage des Zusammenhanges von k bezw. von α mit den Gittereigenschaften nicht berührt wird.

4. Ferner ist es auch nicht vollkommen konsequent, wenn Valeton (III. 18) wenigstens den Einfluß von gewissen Lösungsgenossen, die nicht bloß als Verdickungsmittel wirken, auf die Werte von k zulassen will. Denn entweder sollte doch k überhaupt nicht vom Zustande in der Lösung abhängig sein, auch nicht bei Anwesenheit von Lösungsgenossen, oder es ist k abhängig vom Zustande in der Lösung, wie wir es annehmen wollen. Dann ist es aber eine Willkür, wenn wir die Abhängigkeit von der Übersättigung auf Grund der obigen anfechtbaren Betrachtungen für schwerlösliche Substanzen ebenso wie auch bei leichter löslichen außer Betracht lassen. Für schwerer lösliche Substanzen ist ja eine geringe Verschiebung der Sättigungskonzentration eine ebenso empfindliche Änderung der Gleichgewichtsbedingungen, wie dies für leichter lösliche der Fall ist. Zwischen beiden darf kein Unterschied gemacht werden.

Friedel (l. c. p. 28) nimmt zwar ebenfalls, z. B. im Falle der Trachtbeeinflussung von Na Cl durch Harnstoff eine Änderung von $k_{100} : k_{111}$ an, schätzt aber den Einfluß, den die durch Harnstoffzusatz bewirkte Zähigkeitserhöhung auf $\frac{D}{s}$ hervorbringt, viel höher ein als diese. Er kommt dadurch zu der, wie oben erwähnt, mit den Versuchsergebnissen von Gille und Spangenberg sowie von A. Neuhaus in Widerspruch stehenden Ansicht, daß {100} am Na Cl auch noch bis zu den höchsten Harnstoffgehalten am Endkörper neben {111} vorhanden sein müsse.

b) Die Notwendigkeit der Erweiterung des Berthoud'schen Ansatzes.

Zunächst sollten wir auf Grund der Valeton-Friedelschen Auffassung des Berthoud'schen Ansatzes erwarten, daß z. B. für eine Flächenart $\{h_1 k_1 l_1\}$ gilt:

$$\frac{v_{h_1 k_1 l_1} \cdot \rho}{dt} = R_1 (C_2 - C_0)$$

und aber auch: $\frac{v'_{h_1 k_1 l_1} \cdot \rho}{dt} = R_1 (C_3 - C_0)$, wo $C_3 \gtrless C_2$ sein soll. Es wäre dann $v_{h_1 k_1 l_1} : v'_{h_1 k_1 l_1} = (C_2 - C_0) : (C_3 - C_0)$ d. h. aber, es wird behauptet, $v_{h_1 k_1 l_1}$ sei direkt proportional der Übersättigung $(C_x - C_0)$.

Ferner sollten sich die Verschiebungswirkungen zweier verschiedenen Flächenarten $\{h_1 k_1 l_1\}$ und $\{h_2 k_2 l_2\}$ bei einer Übersättigung C_2 ergeben zu:

$$\text{(a)} \qquad \frac{v_{h_1 k_1 l_1} \cdot \rho}{dt} = R_1 (C_2 - C_0) \text{ und } \frac{v_{h_2 k_2 l_2}}{dt} = R_2 (C_2 - C_0)$$

woraus

$$v_{h_1 k_1 l_1} : v_{h_2 k_2 l_2} = \frac{R_1}{R_2}$$

und für eine andere Übersättigung $C_3 - C_0$, wo $C_3 \gtrless C_2$ in gleicher Weise:

$$\text{(b)} \qquad v_{h_1 k_1 l_1} : v_{h_2 k_2 l_2} = \frac{R_1}{R_2}$$

D. h. es wird behauptet, daß das Verhältnis der Verschiebungswirkungen bezw. der g. V. G. zweier verschiedener Flächen unabhängig von der Übersättigung sein soll. Beide Behauptungen gelten aber nur, falls wir annehmen dürfen, daß in

$$R_1 = \frac{D}{s + \frac{D}{k_1}} \quad \text{und } R_2 = \frac{D}{s + \frac{D}{k_2}}$$

durch Änderung der Außenkonzentration von C_2 auf C_3 sich D und s nicht geändert haben, da ja k_1 und k_2 unabhängig von der Konzentration sein sollen. Nun sind aber, wie weiter unten (p. 1269) besprochen wird, bereits die Änderungen, die die innere Reibung η mit zunehmender Konzentration erfährt, sehr klein für die als Übersättigungsunterschiede überhaupt in Betracht zu ziehenden Intervalle; s selbst ist aber erst

proportional $\sqrt[4]{\eta}$. Wir dürfen daher s bei obiger Betrachtung als unverändert annehmen. Ebenso ist D, falls aus den bisherigen Daten überhaupt mit Sicherheit auf eine Änderung mit der Konzentration geschlossen werden kann, höchstens bei ganz starken Unterschieden um wenige % veränderlich, so daß für die in Betracht kommenden Konzentrationsbereiche von etwa 0—5 %iger Über- bezw. Untersättigung eine merkliche Abhängigkeit von D von der Konzentration nicht vorhanden sein dürfte. Außerdem sollten sich etwaige Abhängigkeiten von D und s für das Verhältnis der V.W. zweier Flächen zum mindesten nahezu ausgleichen.

Beide Behauptungen, die daher unter der Voraussetzung einer von der Übersättigung unabhängigen Reaktionsgeschwindigkeit „k" nach Vorstehendem gemacht werden dürfen, werden aber durch das Experiment als unzutreffend erwiesen. Wir können hierzu bereits auf eine frühere Zusammenstellung (vgl. Z. f. Krist. **59**. 385) hinweisen, wo in Übereinstimmung mit A. Johnsen[1] betont wurde, daß $\frac{dx}{S.dt} = f\ (C_2 - C_0)$, wollen aber die dort gemachten Angaben wiederholen und ergänzen. Wir beziehen uns natürlich auf die von den Beobachtern gefundenen Tatsachen, nicht auf die von ihnen versuchte Deutung, die meist überholt ist. A. Johnsen (l. c.) fand am Na Cl bei starken Übersättigungen in reiner Lösung {111} am Endkörper, also hatte sich mindestens v_{111}, vielleicht auch v_{100} mit der Übersättigung wesentlich geändert. Weyberg[2] fand am Eisenamoniumalaun, Andrejew und Le Blanc[3] am Chlordinitrobenzol, Le Blanc[4] am $K_2Cr_2O_7$, sämtliche für Wachstum, daß die Abhängigkeit der ph. Verschiebungsgeschwindigkeit R keinesfalls durch einfache Proportionalität mit der Übersättigung gegeben war. Neben dem gleichen Ergebnis von R. Marc[5] kann wegen der Verhältnisse bei der Auflösung

[1] A. Johnsen, Wachstum und Auflösung der Kristalle. Leipzig 1910. p. 27.

[2] Z. Weyberg, Z. f. Krist. 34. 531. (1901).

[3] Andrejew und Le Blanc, Verhandl. Deutscher Naturf. und Ärzte 1907. II, 1. p. 65.

[4] M. Le Blanc, Z. f. phys. Chem. 86. 334. (1914).

[5] R. Marc, z. B. in Zeitschr. f. Elektrochem. 15. 679. (1909).

auf die Daten von Poppe[1] und Schnorr[2] hingewiesen werden, die ebenfalls keine lineare Abhängigkeit beobachteten. Schließlich müssen wir auf die in Fig. 2 dargestellte Abhängigkeit des v_{111} von K Al-Alaun von der Übersättigung (nach Butzlaff) sowie auf die gleichen Beobachtungen von Günther in Tabelle 5 (p. 1221) für v_{110} des NH_4Al-Alauns hinweisen. Außerdem haben wir gesehen, wie sich für fast alle $v_{hkl} : v_{h'k'l'}$ von K Cr- und NH_4 Al-Alaun mit steigender Übersättigung (bei vergleichbarem Entwicklungszustand) eine Änderung und keine Konstanz ergeben hatte.

Es kann daher wohl keinem Zweifel unterliegen, daß wir die Reaktionsgeschwindigkeit „k" nicht unabhängig von der mit dem Kristall in Berührung befindlichen Konzentration, überhaupt nicht unabhängig von dem Zustand der Lösung in der Grenzschicht, annehmen dürfen. Wir wollen daher, ehe wir für diese Abhängigkeit eine unbestimmte Funktion einführen, versuchen, ob sich k bereits in Abhängigkeit von uns bekannten Faktoren, oder solchen, die ermittelt werden können, darstellen läßt.

c) Formulierung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die heterogene Reaktion zwischen Kristall und Lösung wird zunächst ganz allgemein von der „Abnahme der freien Energie" des Systems Kristall-Lösung betrieben. Diese Energie A, die „maximale äußere Arbeit", können wir, wie üblich, auch als die „Affinität" von Kristall und Lösung zueinander bezeichnen. Bekanntlich ist dann die „Änderung der gebundenen Energie" die Differenz $A - U = T \cdot \frac{dA}{dT}$, wo U die Änderung des gesamten Energieinhaltes des Systems, und $\frac{dA}{dT}$ den Temperaturkoeffizienten der freien Energie bedeutet. Im Gleichgewichtszustand hat A den Wert Null, und es gilt dann $-U = T \cdot \frac{dA}{dT}$. Bei einem chemischen Prozesse[3] muß die Änderung der freien Energie gleich der Summe der „freien Bildungsenergien" der neu gebildeten,

---

[1] W. Poppe, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. XXXVIII. 363. (1915).

[2] W. Schnorr, Z. f. Krist. 54. 289. (1915).

[3] Vgl. W. Nernst, Theor. Chem. 1926. p. 790.

vermindert um die Summe der „freien Bildungsenergien“ der umgesetzten Molekülgattungen sein. Unter der „freien Bildungsenergie“ einer Verbindung versteht man dabei die maximale Arbeit, die man beim Zusammentritt der in ihr enthaltenen Elemente zu dieser Verbindung erhalten kann. Wenden wir dies z. B. auf die Reaktion von festem Na Cl und seiner übersättigten oder untersättigten Lösung an, so erhalten wir folgende Beziehungen:

Eine gesättigte Na Cl-Lösung enthalte bei T^0 auf ein Mol Na Cl m-Mole H_2O und sei mit $C_0 = [\text{Na Cl} \, . \, m \, H_2O]$ bezeichnet; für die Übersättigung $(C_1 - C_0)$ gelte dann $C_1 = [\text{Na Cl} \, . \, \frac{n}{n+1} \, . \, m \, H_2O]$, für die Untersättigung $(C_0 - C_2)$ desgleichen $C_2 = [\text{Na Cl} \, . \, \frac{n+1}{n} \, . \, m \, H_2O]$. Es sei stets ein genügend großer Wachstums- bezw. Auflösungskörper von Na Cl vorhanden; dann erhält man für die Übersättigung $(C_1 - C_0)$ die Anlagerung von 1 Na Cl und Bildung von $n \, . \, [\text{Na Cl} \, . \, m \, H_2O]$ aus $(n+1) \, . \, [\text{Na Cl} \, . \, \frac{n}{n+1} \, . \, mH_2O]$ sowie für die Untersättigung $(C_0 - C_2)$ die Bildung von $(n+1) \, . \, [\text{Na Cl} \, . \, m \, H_2O]$ aus der Abtragung von 1 Na Cl durch $n \, [\text{Na Cl} \, \frac{n+1}{n} \, . \, m \, H_2O]$. Wenn wir mit Φ stets die „freie Bildungsenergie“ pro Mol bei der Versuchstemperatur T bezeichnen, können wir diese beiden Reaktionen, die als Abnahme der freien Energie A_{c_1} bezw. A_{c_2} (pro Mol Na Cl) liefern, schreiben:

$$(3) \quad \Phi \, \text{Na Cl} + n \, \Phi \, C_0 - (n+1) \, \Phi \, C_1 = A_{c_1}$$

$$(4) \quad (n+1) \, \Phi \, C_0 - \Phi \, \text{Na Cl} - n \, \Phi \, C_2 = A_{c_2}$$

Für den absoluten Nullpunkt der Temperatur gilt bekanntlich $A_0 = U_0$, und mit Hilfe des Nernstschen Wärmetheorems[1] lassen sich eindeutige Beziehungen von U_T und A_T für beliebige absolute Temperaturen angeben. Von Hildegard Miething[2] sind für eine Reihe von festen Körpern bereits, meist graphisch, aus den Atomwärmen die

---

[1] W. Nernst, Theoretische und experimentelle Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1918, (vgl. auch Lehrbuch der theoretischen Chemie 1926, 30 und 795 ff.).

[2] H. Miething, Abhandlungen der Deutsch. Bunsengesellschaft Nr. 9 (1920) Verlag Chemie, Berlin.

Differenzen $U_T - U_0$ und $A_T - A_0$ berechnet worden. So ergibt sich z. B. für Na Cl für T = 300°:
$U_{300} - U_0 = 2.\ 1267$ cal und $A_{300} - A_0 = -2.\ 1319$ cal.

Nach M. Born versteht man unter der Gitterenergie beim absoluten Nullpunkt die Arbeit A_0 (in k cal), die frei wird, wenn z. B. je ein g-Atom gasförmige Na^+- und Cl^--Ionen aus dem Unendlichen zum festen Salz zusammentreten. Der von Born in der bekannten Weise auf Grund der Überlagerung von anziehenden und abstoßenden Kräften der Ionen berechnete Wert von A_0 beträgt z. B. für Na Cl 181 k cal. Der gleiche Energiebetrag ergibt sich auch aus den Daten des zur Prüfung seiner Gittertheorie von Born ersonnenen Kreisprozesses. (Näheres z. B. beim M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, Leipzig 1923, oder bei H. G. Grimm im Handbuch der Physik von H. Geiger und K. Scheel, Bd. 24, p. 495 f.) Für das feste Na Cl sind also alle thermochemischen Größen sehr gut bekannt. Dagegen fehlen wegen der Unmöglichkeit der Messung der spezifischen Wärmen der verschiedenen konzentrierten Lösungen für hinreichend tiefe Temperaturen die Unterlagen zur Berechnung ihres gesamten und freien Wärmeinhaltes. Eine Berechnung der Affinität der Reaktion zwischen Kristall und übersättigter bezw. untersättigter Lösung nach (3) bezw. (4) erscheint daher vorläufig nicht ohne weiteres ausführbar. Es ist aber zu hoffen, daß diese Schwierigkeiten umgangen werden können. Vielleicht ließe sich auch zur Bestimmung der gesuchten Affinitäten, die ja im allgemeinen sehr gering sein werden, die direkte Messung durch elektromotorische Kräfte ermöglichen.

Daher müssen wir uns hier vorläufig auf die mit Rücksicht auf das Folgende notwendigen Feststellungen beschränken:

Die Werte A unserer Gleichungen (3) und (4) wachsen mit zunehmendem Abstand der Werte $\frac{n}{n+1}$ bezw. $\frac{n+1}{n}$ von 1, d. h. mit steigendem Abstand der Konzentrationen C_1 bezw. C_2 von der Sättigungskonzentration C_0 bei der Temperatur T. Sie werden bei Übersättigung kleiner und umgekehrt bei Untersättigung größer, wenn an Stelle der ge-

samten freien Bildungsenergie Φ Na Cl etwa nur der Teil Φ'Na Cl $<$ Φ Na Cl wirksam sein sollte.

Wir wollen nun die Reaktionsgeschwindigkeit „k" des vorigen Abschnittes proportional der molekularen Affinität A_{C_x} als der „treibenden Kraft" der Reaktion setzen. Bei Übersättigung wird diese Affinität ein Herausreißen von Ionen aus der Lösung und Anlagerung an den Kristall, bei Untersättigung dagegen Eindringen von H_2O zwischen die Ionen des Gitters und Abtragung von Ionen in die Lösung bewirken. Dieser Energie wird als Widerstand nur die Kraft der Wärmebewegung der anzulagernden Ionen bezw. der H_2O-Dipole entgegenstehen, weil diese im allgemeinen nicht die für die Anlagerung oder das Eindringen an einer bestimmten Stelle des Gitters notwendige Bewegungsrichtung haben werden. Daher wollen wir „k" umgekehrt proportional dem molekularen Wärmeimpuls $M_{C_1} . \bar{c}$ der Lösungsmoleküle setzen, so daß wir zunächst erhalten würden: $k = \frac{A_{C_x}}{M_{C_x} . \bar{c}_T}$, wo $\bar{c}_T$ die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen bei der Versuchstemperatur (und der Konzentration C_x) bedeutet. [Da $M_{C_x} . \bar{c}$ die Dimensionen einer Bewegungsgröße (oder eines Impulses) $[l . m . t^{-1}]$ hat, die Energie $A = [l^2 . m . t^{-2}]$, ist der Ansatz in bezug auf die Dimensionen der Geschwindigkeit $k = [l . t^{-1}]$ in Ordnung.

Wir haben aber bisher den gesamten Reaktionsverlauf ohne Rücksicht auf die uns bereits aus der Einleitung bekannte, notwendige kinetische Auffassung des erstrebten Gleichgewichtszustandes betrachtet. Der zeitliche Ablauf der Reaktion muß nach den Überlegungen die bereits p. 1201 angestellt worden sind, einerseits wegen der Anisotropie der Oberflächenkräfte von der Grenzflächenart $\{h\,k\,l\}$ und andererseits auch von dem Verteilungszustand der Übersättigungselemente bezw. Untersättigungselemente in der gerade vorhandenen Konzentration C_1 der Grenzschicht abhängig sein. Wir nennen den Zahlenfaktor, der diese beiden statistisch zu erfassenden Abhängigkeiten ausdrücken soll, einstweilen die Reaktionswahrscheinlichkeit $W_{hkl}^{C_1}$ und werden im nächsten Abschnitt versuchen, diesen Begriff näher zu erläutern.

Danach würden wir also zunächst für die Reaktionsgeschwindigkeit erhalten:

$$k = \frac{A_{C_1} \cdot W^{C_1}_{hkl}}{M_{C_1} \cdot \bar{c}_T} . \qquad (5)$$

und sagen: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist direkt proportional der „Abnahme der freien Energie" des Systems, sowie der Reaktionswahrscheinlichkeit, die spezifisch von Flächenart und Konzentration abhängt, ferner umgekehrt proportional dem molekularen Wärmeimpuls in der Lösung.

Eine Verknüpfung von k mit C_1 ist hierdurch leider sogar mehrfach gegeben. Es kann in einem späteren Abschnitt gezeigt werden, wie an Hand dieser Formulierung für k alle die Reaktion zwischen Kristall und Lösung maßgebend beeinflussenden Faktoren anschaulich in ihren Wirkungen besprochen werden können. Schon aus diesem Grunde rechtfertigt sich der Versuch, den Zusammenhang von Reaktionsgeschwindigkeit einerseits, Gitter- und Lösungsenergie anderseits, in der gewählten Form darzustellen.

Es ist aber an dieser Stelle noch eine Erläuterung dafür angebracht, warum wir nicht etwa einfach dem Burger'schen Ansatze folgend, $k = \frac{1}{6}\bar{c} \cdot \alpha$ gesetzt haben. Wir brauchten ja nur den Bruchteil α der festgehaltenen Moleküle nicht mehr konstant zu nehmen, sondern durch einen Wert zu ersetzen, der die bereits bei Burger enthaltene Abhängigkeit von {h k l} wie auch die von uns noch vermißte von der Grenzschichtkonzentration ausdrücken könnte. Aber wir würden alsdann ohne jede Rücksicht auf die Besonderheit der vorliegenden Grenzschichtreaktion nur annehmen, daß die Ionen an die Oberfläche anprallen und dort entweder, etwa ein Bruchteil $\alpha^{C_1}_{hkl}$, festgehalten oder reflektiert werden. Der ganze Mechanismus des Vorganges erschiene dann lediglich durch die Wärmebewegung der Teilchen in der Lösung und erst nach dem Auftreffen auf das Gitter durch das Gitter selbst mitbedingt. Das dürfte aber unmöglich der Fall sein bei einer Reaktion, die so typisch einerseits auf der Anlagerung

von Ionen infolge der in der Oberfläche vorhandenen elektrostatischen Kräfte, andererseits auf einer Gegenwirkung der hydratisierenden Kräfte der Lösung beruht. Wir haben daher geglaubt, daß diesem durch die Mitwirkung der freien Bildungsenergien der Reaktionspartner Rechnung getragen werden muß. Dadurch wird unseres Erachtens auch erreicht, daß wir von besonderen, etwa Adsorptionsverhältnissen oder ähnlichen Umständen in der Grenzschicht absehen können. Denn es wird ja infolge der, wenn auch sehr rasch abklingenden, elektrostatischen Feldwirkungen, die von den Oberflächenionen des Kristalles in die Grenzschichtlösung ausgehen, dort der Bewegungszustand der Ionen nicht nur durch die Wärmeimpulse, sondern auch durch anziehende und abstoßende Kräfte aus der Nachbarschaft der Gitteroberfläche bedingt sein. Dem würde ein Ansatz in Abänderung der Burgerschen Vorstellungen aber nicht genügen können.

B. Die Bedeutung der Reaktionswahrscheinlichkeit W_{hkl}^{Cl}.

a) Verschiedenheit der Energieanteile bei Austausch von Oberflächenionen.

Wir haben in der Einleitung bereits über die früher (Z. f. Krist. **59**. 383) vom Verfasser schon ausgesprochenen Grundsätze der Reaktionskinetik an der Grenzfläche zwischen verschiedenartigen Kristallflächen und der gesättigten bezw. über- oder untersättigten Lösung berichtet. Dort waren nur qualitative und unzureichende Ansätze zur strukturellen Begründung einer für verschiedene {h k l} verschieden großen Austauschhäufigkeit im Gleichgewichtszustand und einer damit zusammenhängenden größeren Anlagerungswahrscheinlichkeit bei Übersättigung, einer größeren Abtragungswahrscheinlichkeit bei Untersättigung gemacht worden. Wir können an deren Stelle jetzt bessere Vorstellungen auf Grund einer kürzlich erschienenen Arbeit meines Kollegen Kossel[1] über die energetischen Unterschiede beim Aufbau verschiedener Flächen des Na Cl

[1] W. Kossel, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math. phys. Kl. 1927. p. 135.

zugrunde legen. Da wir von den Daten, die mir Herr Kossel bei wiederholten Unterredungen über den Zusammenhang seiner theoretischen Ergebnisse mit denen unserer Experimente bereits vor Drucklegung seiner Arbeit bekanntgegeben hat, weiterhin mehrfach Gebrauch zu machen haben, sei kurz über das Nötigste berichtet.

Herr Kossel geht von dem einfachen Beispiel eines Gitters vom Na Cl-Typus aus und ermittelt zunächst in möglichst durchsichtiger Weise die bekannte elektrostatische Energie des Mols eines solchen Kristalles. Er baut dabei einzelne Ionenketten Ion um Ion auf und erhält schließlich für Anlagerung an das Ende einer genügend langen Ionenkette den Energiebeitrag: Φ'. Ferner wird durch Anlagerung von Ionen neben die Randkette einer gerade im Aufbau begriffenen Netzebene als Energiebeitrag erhalten: Φ''. Schließlich erfolgt die Anlagerung von Ionen auf die Oberfläche des räumlichen Gitters und ergibt als Energieanteil Φ'''.

Für {100}-, {210}- und {110}-Ebenen erhält man dann, wie näher a. a. O. nachgelesen werden möge, infolge deren verschiedenartiger Struktur auch verschiedenartige Energiebeiträge Φ'' und Φ'''. Die Anlagerung an eine bestehende Ionenkette liefert natürlich stets denselben Beitrag, da Herr Kossel stets die einfachste Ionenkette [100] beim Aufbau verwendet. Die Summe von $\Phi' + \Phi'' + \Phi''' = 0{,}8738$ muß stets konstant sein, denn sie ist die Gesamtenergie pro Ion; das Doppelte davon ist die bekannte molekulare Energie nach Madelung $\alpha = 1{,}7476$. Die in dieser Weise von Herrn Kossel erhaltenen Werte haben wir in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11.

Energiebeiträge für Anlagerung eines Ions in bestimmte Stellungen auf bestimmten Flächen bei NaCl-Gittertypus (nach W. Kossel).

hkl	Φ'	Φ''	Φ'''	$\Phi'' + \Phi'''$	$\Phi' + \Phi''$
{100}	0,6932	0,1144	0,0662	0,1807	0,8076
{210}		0,0017	0,1789		0,6949
{110}		— 0,0270	0,2077		0,6662

Läßt man also eine Würfelfläche eines Steinsalzkristalles wachsen, so kann sich zunächst ein Ion auf eine fertige geschlossene Netzebene auflagern. Wir wollen dies „Anlagerung in Stellung I", auch bei entsprechender Auflagerung auf andere Flächen {h k l}, nennen. Dabei ist bei {100} nur der kleine Energieanteil $\Phi''' = 0{,}0662$ zu gewinnen. Findet ein Ion aber Platz neben einer Ionenkette, die den Rand einer sich ausbreitenden Netzebene {100} bildet, so wird dabei $\Phi'' + \Phi''' = 0{,}1807$ als Energiebeitrag gewonnen, da das Ion sich neben die Ionenkette, aber auch auf die darunter befindliche {100} Netzebene gelagert hat. Wir wollen diese Art der Anlagerung bei allen Flächen „Anlagerung in Stellung II" nennen. Wird schließlich die so neu begonnene Ionenkette vervollständigt, so wird der Energiebeitrag $\Phi' + \Phi'' + \Phi''' = 0{,}8738$, d. h. die volle Energie pro Ion gewonnen, weil sich ein Ion in dieser „Stellung III" an die vorhandene Kette neben den Rand der noch unfertigen Netzebene und auch auf die Ebene der fertigen Unterlage lagern muß.

Daraus konnte Herr Kossel folgende Schlüsse ziehen (a. a. O. p. 138/139): „So grobe Unterschiede müssen für die Vorgänge zwischen Kristall und Lösung von erheblicher Bedeutung sein. Das reguläre Fortwachsen ist energetisch aufs stärkste bevorzugt. Zeigt ein Kristall auf {100}-Flächen unvollendete Reihen, so ist die Fortsetzung der Reihen bevorzugt vor der Anlage neuer Reihen. Sind die Reihen geschlossen, die Netzebene aber noch unvollendet, so ‚lohnt' es sich energetisch mehr, sie durch Anfügung neuer Reihen an die alten fortzuführen, als auf dem schon vollendeten Teil der Netzebene eine neue Netzebene anzulegen. Es besteht eine ausgesprochene Tendenz ‚zunächst angelegte {100}-Flächen ‚auszuheilen', ehe neue begonnen werden, eine ausgesprochene Tendenz, {100}-Ebenen als Grenzen des Kristallkörpers entstehen zu lassen."

Bei Mitteilung dieser Ergebnisse war ich erfreut, Herrn Kossel darauf hinweisen zu können, daß dies sich also vollkommen deckt mit den von mir (Zeitschr. f. Krist. **59**. 403 [1924]) früher vertretenen und in der Einleitung zu der vorliegenden Arbeit wörtlich zitierten Anschauungen (vgl.

übrigens auch noch Zeitschr. f. Krist. **61**. 223 [1925]). Wir können also entsprechend den großen Energieanteilen $\Phi'' + \Phi'''$ oder $\Phi' + \Phi'' + \Phi'''$, die bei Ausbreitung einer Netzebene gewonnen werden, so wie es früher geschehen ist, davon sprechen, daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit für eine Fläche, die sich am Kristall realisieren soll, groß sein muß. Wir dürfen sogar wegen der großen Unterschiede, die sich stets bei Anlagerung in Stellung II gegenüber der in Stellung III ergeben müssen, von einer deutlichen Anisotropie des Ausbreitungsvorganges einer Netzebene sprechen [1]. Demgegenüber verläuft der Vorgang der Anlagerung von Ionen auf eine fertige Netzebene in Stellung III, der das Fortschreiten der Verschiebungsstrecken der Flächenart offensichtlich wesentlich bedingen muß, bedeutend langsamer. Wenn wir auch, wie wir erläutern wollen, in dem Energieanteil kein direktes Maß für die Geschwindigkeit des Gesamtverlaufes der Reaktion an der Grenzfläche haben können, so wird doch für die Anlagerungswahrscheinlichkeit W_{hkl} der Wert Φ''' eine bedeutsame Rolle spielen.

Wie man aus Tabelle 11 ersieht, halten die Werte Φ''' ja bereits die Reihenfolge ein, die zum ersten Male vollständig von A. Neuhaus für die W.W. am Na Cl wie folgt gefunden wurde: {100}, {111}, {210} {110}. Leider besteht bei der Art der Zerlegung, wie sie bis jetzt von Herrn Kossel vorgenommen worden ist, noch keine Möglichkeit, auch {111}-Flächen aufzubauen. Auch die {110}-Flächen lassen sich wegen des negativen Φ''-Wertes schlechter in ihrer Ausbreitung zur Ebene vorstellen, als dies bei {100} und {210} möglich ist. (Vgl. hierüber W. Kossel, a. a. O. p. 140/141; die dort mitherangezogene Streifung auf {110} [vgl. A. Neuhaus, Zeitschr. f. Krist. Abb. 3] ist wohl nur eine grobe makroskopische Unvollkommenheit, die mit den von Herrn Kossel gedachten Vorgängen nichts zu tun zu haben braucht; bei neueren noch sorgfältigeren Versuchen wurde {110}, vgl.

---

[1] Es folgt daraus noch, daß die Konzentration an der Grenzschicht nur im Mittel des Gesamtvorganges $= C_1$, bei vorherrschender Anlagerung in II- und III-Stellungen aber kleiner, nach Fertigstellung der Netzebene bis zum Beginn der Neuanlage aber größer C_1 sein kann.

Abb. 4, Taf. XXXII, auch vollkommen glatt und ungestreift wie die übrigen Flächen erhalten.)

Diese untergeordneten Schwierigkeiten werden sich aufklären lassen. Vielleicht verschwinden sie bereits, wenn in den Überlegungen von Herrn K o s s e l, wie dieser zum Schluß mit Recht für eine endgültige Berechnung fordert, auch abstoßende Kräfte quantitativ eingeführt werden, wie sie analog von M. B o r n bei der Berechnung der Gitterenergie dieser Kristalle gebraucht worden sind[1]. Vielleicht kann man aber auch den Aufbau einer {110}-Ebene etwa in der von H. B r a n d e s[2] skizzierten Weise vornehmen. Dieser nimmt als primitives Parallelogramm der {110}-Ebenen nicht das von dem Ionenabstand a und $a\sqrt{2}$ gebildete Rechteck, sondern das schiefwinkelige mit a und $a\sqrt{3}$ als Seiten und abwechselnder Besetzung der Ecken mit +- und —-Ionen. Man müßte dann vielleicht die dabei verwendeten Ketten der [111]-Richtung als die primären ansehen; dann würde sich zwar ein niedrigerer Wert Φ' ergeben, aber man könnte wenigstens einen positiven Wert Φ'' erhalten. Viel Wahrscheinlichkeit hat aber diese Art der Aufteilung wohl deswegen nicht für sich, weil die charakteristischen subindividuenfreien Zonen [100], die bei Beginn eines jeden Kugelwachstumsversuches hervortreten und sich dann rasch zu Flächen dieser Zone entwickeln, darauf hinzuweisen scheinen, daß in der Tat die [100]-Richtungen die am meisten bevorzugten beim Wachstum von Na Cl sind.

Sodann besteht noch eine weitere Schwierigkeit. In der Zone [100] weist Φ''' auch für andere {h k 0}, wo $\frac{h}{k} > 2$, geringere Werte auf als für {110} gefunden wurden, z. B. für {310} (vgl. Fig. 4 bei Herrn K o s s e l). Es erhebt sich daher die Frage, warum sich {110} als Begrenzungsfläche beim Wachstumsvorgang realisieren läßt, während {310} oder andere {h k 0} wenigstens in reiner Lösung nicht auftreten. Zunächst wäre es natürlich wünschenswert zu wissen, ob bei einer Kristallisation aus dem Gaszustand diese Flächen vielleicht dieser Erwartung entsprechend auftreten können. Doch werden wir wohl Experimente in dieser Hinsicht vorläufig kaum aus-

---

[1] Außerdem bezieht sich die ganze Ableitung nur auf T = 0.
[2] H. B r a n d e s, Z. f. phys. Chem. **126**. 196 (1927).

führen können. Es ist aber verständlich, daß wir die Klärung dieser Frage verknüpft sehen mit der Ursache der Beschränkung des Rationalitätsgesetzes auf einfache Indizeszahlen, von der bereits in der Einleitung zur vorliegenden Arbeit gesprochen worden ist (vgl. p. 1205). Denn wenn wir annehmen, daß die mittlere freie Weglänge der H_2O-Dipole in der übersättigten Lösung kleiner ist als der Abstand von z. B. in einer {310}-Ebene benachbarten Ionenketten [100], so läßt sich wohl verstehen, daß H_2O-Moleküle zwischen diesen Ketten vorhanden sein müßten, die eine Wirkung des zur Flächenausbreitung notwendigen Energieanteiles Φ'', also die Ausbreitung senkrecht zu [100], vollkommen verhindern müßten.

Im allgemeinen werden wir also sicher erwarten dürfen, daß nur Flächen mit möglichst kleinen Werten Φ''' sich realisieren, d. h. zu einer vollkommenen Ebene eher auswachsen werden, als sie durch Anlagerung auf die Ebene selbst in der Normalenrichtung sich verschieben. Ändert sich aus irgendeinem Grunde der Wert Φ''', so wird der ganze Vorgang des Kristallwachstums ein anderes Tempo für diese Fläche annehmen. Wir haben Anlaß, später hierauf zurückzukommen, weil, wie Herr Kossel so freundlich war, mir mitzuteilen, die Werte von Φ''' z. B. für {100} am Rande der Fläche, also bei Auflagerung eines Ions in der Nähe der Kante zur Nachbarfläche, ganz andere Werte annehmen können. Dort ergeben sich im allgemeinen höhere Energiebeiträge, so daß der Beginn der Anlage einer neuen Netzebene {100} mit großer Wahrscheinlichkeit vom Rande her erfolgen muß, jedenfalls schneller, als ein Aufbau von der Mitte aus sich vollzieht.

b) Anwendung für die statistische Betrachtung des Reaktionsverlaufes.

Die vorstehenden Betrachtungen ergaben uns aber lediglich ein Maß für die je nach der Stellung I oder II oder III für die Anlagerung eines Ions verschieden wirksamen Gitterkräfte. Der Erfolg ihrer Wirkung allein würde aber selbst bei einer Kristallisation aus dem Gaszustande noch mit Angaben über die Wahrscheinlichkeit des endgültigen Haftens in den viel-

fach zunächst nur vorübergehend eingenommenen Stellungen an der Oberfläche verbunden werden müssen. Denn wir haben uns hier ja einen ständigen dynamischen Wechsel von Anlagerung und Abtragung vorzustellen, und erst der Überschuß dieser Austauschvorgänge in der einen oder der anderen Richtung bedingt für die Kristallfläche eine Verschiebung und deren Charakter. Es ist also einmal die Art der Austauschhäufigkeit in den verschiedenen Stellungen einer Fläche {h k l} in Betracht zu ziehen, andererseits aber auch die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, die sich bei einem gegebenen Verteilungszustand unter Berücksichtigung der Austauschhäufigkeit der anlagerungsfähigen Elemente der Lösung für die endgültige und dauernde Anlagerung bezw. Abtragung von Ionen an einer Fläche {h k l} ergibt.

Diese Zahlen $W^{C_1}_{hkl}$ durch mathematischen Ansatz zu ermitteln, halten wir nicht für unsere Aufgabe, wohl aber zu ihrer experimentell empirischen Feststellung oder Nachprüfung beizutragen. Wir dürfen daher hier am Beispiel des Na Cl unter Benutzung von fingierten Verteilungskurven für den Zustand in der Lösung ein Bild von der Mitwirkung der verschiedenen Energieanteile für verschiedene Oberflächenelemente bei dem Zustandekommen der „Reaktionswahrscheinlichkeit“ skizzieren.

In Fig. 3 sei die mittlere der drei Kurven die einer Maxwell'schen ähnliche Verteilungskurve von Lösungs-Elementen für die Sättigungskonzentration C_0. Entsprechend der Unsymmetrie, die die möglichen Extremwerte, reines Na Cl und reines H_2O, annehmen können, ist eine unsymmetrische Verteilungskurve zugrunde gelegt worden. Der mittlere Wert, entsprechend der Ordinate bei der Abszisse a, soll die Häufigkeit von Zuständen in möglichst kleinen Teilräumen darstellen, die wir in der Einleitung zu vorliegender Arbeit entsprechend der früher angewendeten Bezeichnung „Sättigungs-Ionen“ als „Sättigungselemente“ bezeichnet haben. Sie enthalten pro $\{Na^+ + Cl^-\}$ a-Dipole H_2O, wie es der molekularen Zusammensetzung der gesättigten Lösung bei der gegebenen Temperatur entspricht. Die Ordinaten zu Werten von H_2O, die kleiner als a sind, ergeben die angenommene Häufigkeit von Zuständen, die wir

als „Übersättigungselemente“ bezeichnen wollen. Mit steigendem Übersättigungsgrad in den Teilräumen werde ihre Häufigkeit in der durch die Kurve dargestellten Weise geringer. Desgleichen ergibt der rechte Ast der mittleren Kurve die „Untersättigungselemente“ bei steigender Untersättigung in den Teilräumen und ihre Häufigkeiten wieder. Im Sättigungszustand ist die Kurve dadurch charakterisiert, daß die Teilintegrale von O bis a Mol H_2O und von a bis ∞ Mol H_2O, d. h. also die von der linken und der rechten Seite der Kurve umschlossenen Flächen, gleich sein müssen.

Wären alle Elemente der Lösung Sättigungselemente, so würden wir, da ja zwischen Kristall und Lösung im Gleichgewichtszustand die Affinität gleich Null ist, auch keinerlei Anlagerung oder Abtragung an der Oberfläche haben. Denn die Sättigungselemente würden weder gegen die Kräfte des Gitters H_2O zur Abtragung entlassen können, noch würden selbst die Stellungen III aus einem Sättigungselement Ionen zur Anlagerung an sich reißen können. Wohl aber haben die Stellungen III mit ihrer vollen Energie pro Ion zu allen Übersättigungselementen eine mit deren abnehmendem H_2O-Gehalt zunehmende Affinität, auf Grund deren Ionen in diesen Stellungen III zur Anlagerung kommen können [vgl. Gleichung (3) des vorigen Abschnittes]. Ihre mittlere Verweilzeit wird gerade so groß sein wie die Zeit, in der die betreffende Stellung III unbesetzt war, da umgekehrt die Affinität der Untersättigungselemente zu den Stellungen III offenbar durch Wirkung der überschüssigen H_2O die Abtragung aller Ionen, auch aus Stellung III, bewirken wird.

Zu Stellungen II mögen gerade die schon relativ seltenen Übersättigungselemente, deren H_2O-Gehalt wir schematisch bei der Abszisse $a - x_1$ annehmen wollen, die Affinität Null haben. Aus allen Übersättigungselementen, die Werte von $H_2O < a - x_1$ aufweisen, werden also auch im Gleichgewichtszustand zwischen Kristall und gesättigter Lösung Ionen in Stellungen II angelagert werden können. Ihre mittlere Verweilzeit wird allerdings nur sehr kurz sein können. Noch seltener muß das Ereignis eintreten, daß Ionen in Stellungen I, besonders natürlich auf der {100}-

Fläche mit ihrem Minimum von Φ''', angelagert werden können. Die Häufigkeit der Übersättigungselemente, die hierzu noch eine Affinität besitzen, möge links von dem Werte $(a - x_2)$ durch die Verteilungskurve skizziert sein. In der Stellung I wird daher ersichtlich die mittlere Verweilzeit noch wesentlich kürzer sein, als sie es in Stellung II schon ist. Von einer Berücksichtigung der an Kanten und Ecken sich in noch lebhafterer Weise abspielenden Austauschvorgänge sehen wir hier der Einfachheit halber für den vorliegenden Zweck gänzlich ab. Aber es sei hervorgehoben, daß wir daran denken müssen, daß in Wirklichkeit nicht nur die Stellungen I, II und III in ihrer extremen Form für die Anlagerung in Betracht kommen können, sondern gerade beim Entstehen einer noch unfertigen Ionenkette, einer noch unfertigen Netzebene werden die nur für sehr lange Ionenketten, bezw. für bereits eine größere Anzahl von Ionenketten umfassende Netzebenen geltenden Werte Φ' und Φ'' noch nicht erreicht sein, so daß wir hier mittlere Werte Φ zu berücksichtigen haben. Auch werden die Werte Φ''' nur dann rein in Betracht zu ziehen sein, wenn wirklich das angelagerte Ion in der nächsten Umgebung auf der Oberfläche der Netzebene, auf die es gelagert wurde, keine Nachbarn hat. Sobald diese vorhanden sind, nähern sich die kleinen Werte Φ''' den Werten der eben angedeuteten Zwischenstellungen von II bezw. III.

Bei Vorhandensein einer Übersättigung in der Lösung bei der Konzentration C_1 möge die Häufigkeit der Übersättigungs- usw. Elemente durch die linke der drei in Fig. 3 gezeichneten Kurven dargestellt sein. Sie braucht nicht notwendig, wie gezeichnet, der für Sättigung geltenden besonders ähnlich zu sein, wird aber bei niedrigeren Übersättigungsgraden nur wenig davon abweichen. Entsprechend den Abszissen mit Werten $(a + x)$ ist nur noch ein verhältnismäßig kleiner Anteil von Untersättigungselementen vorhanden, da wir eine besonders hohe Übersättigung angenommen haben, um die Verhältnisse anschaulicher besprechen zu können. Der Mittelwert soll jetzt bereits einer Übersättigung $a—x_1$ entsprechen. Ionen, die in Stellungen III an der Oberfläche befindlich sind, werden jetzt nur relativ selten abgetragen werden können, während ihre Wiederanlagerung sehr rasch

erfolgen muß. Ihre mittlere Verweilzeit wird also schon so beträchtlich werden, daß der Weiterbau der Netzebene sich in den meisten Fällen vollziehen kann, ehe sie der Abtragung wieder anheimfallen konnten. Sogar für die Ionen in Stellung II wird es jetzt entsprechend der 50 % betragenden Häufigkeit von Übersättigungselementen der nötigen Affinität sehr oft zur Anlagerung kommen. Wegen der geringgewordenen Anzahl von Untersättigungselementen, die sie wieder abzutragen vermögen, wird ihre mittlere Verweilzeit aber größer sein als die Dauer der Rückkehr in die Lösung. Daher wird es relativ häufig eintreten können, daß sie überhaupt der Anlagerung

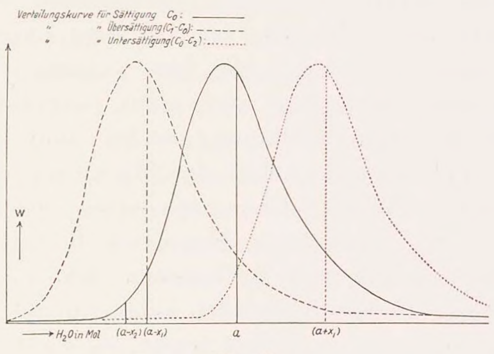


Fig. 3.

endgültig gewonnen bleiben, weil die durch Anlagerung von Ionen in Stellungen I begonnene, darüber folgende Netzebene sie vor der Abtragung schützt. Die Wahrscheinlichkeit, mit der Letzteres stattfinden kann, wird aber wesentlich durch die mittlere Verweilzeit von Ionen in Stellung I bedingt sein, die bei der gezeichneten Verteilung selbst für den für {100} angenommenen Wert $(a - x_2)$ schon sehr groß sein muß. Es ist möglich, daß das Auftreten von Schwellenwerten bei {100}, wie wir sie bei Beschreibung der Wachstumsvorgänge auf p. 1226 erwähnt haben, so zu deuten ist, daß die mittlere Verweilzeit eines Ions in Stellung I_{100} dann so gering geworden ist, daß die Wahrscheinlichkeit des Weiterbaues der damit begonnenen Netzebenen gleich Null geworden ist.

Verschiebt sich die Verteilungskurve mit ihrem Maximum in das Gebiet der Untersättigungsionen,

wie es z. B. für die rechte der drei in Fig. 3 gezeichneten Kurven der Fall ist, so sei für die Untersättigung C_0—C_2 der mittlere Wert bei dem H_2O-Anteil $(a + x_1)$. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß Ionen, die jetzt einmal abgetragen worden sind, wieder angelagert werden können, ist für Stellungen I und II so gut wie überhaupt nicht mehr gegeben. Sie ist aber für Stellungen III immerhin noch beträchtlich, da noch eine entsprechende Anzahl von Übersättigungselementen vorhanden ist; nur wird jetzt die mittlere Verweilzeit selbst in diesen bevorzugten Stellungen III geringer sein, als dem Mittelwert entspricht. Fragen wir uns nun, warum die verschiedenen Flächen überhaupt noch eine verschiedene Abtragungswahrscheinlichkeit aufweisen, wie sie vom Experiment gefordert wird, so müssen wir von dem Vorgang der Konvexkörper-Auflösung mit seinen noch nicht ganz durchsichtigen vorherrschenden Kanteneffekten absehen und uns an die Erscheinungen bei der Auflösung von Hohlhalbkugeln halten. Hier verschieben sich gerade die Flächen, die wir oben beim Wachstum betrachtet haben, am langsamsten, und zwar vollkommen eben und ohne Ätzfigurenbildung. Hierbei kann auch keine Abtragung von den Kanten aus störend dazwischen treten, da diese durch Substanz der konkaven Umgebung geschützt bleiben, wie man sich leicht überlegen kann. Es wird sich also primär bei dem Abbau der zentralen Teile der Flächen um das Herauslösen eines Ions aus noch nicht angegriffenen Netzebenen handeln. Denn Ionen, die z. B. in Stellungen I oder II außerhalb der Netzebene sich befänden, würden sehr schnell der Abtragung dauernd anheimfallen. Nun sind zum Eindringen in die verschiedenartigen Netzebenen und zum Herauslösen der ersten Ionen aus deren Mitte nach dem vorigen Abschnitt für alle Arten der betrachteten Flächen folgende Energieanteile zu überwinden: Φ''', wegen der Auflagerung auf der darunter folgenden Netzebene, $2\,\Phi''$, wegen der Anlagerung neben zwei beiderseits benachbarte Ionenketten [100], die den Rand zweier größerer Teile der betreffenden Netzebene bilden, und schließlich $2\,\Phi'$, wegen der Anlagerung in der Verlängerung zweier Ionenketten [100], im ganzen also $E = 2\,\Phi' + 2\,\Phi'' + \Phi'''$. Da für alle Flächen die Summe $\Phi' + \Phi'' + \Phi'''$

konstant sein muß, beruhen alle Unterschiede in dem Verhalten der verschiedenen Flächenarten der dieser Betrachtung vorläufig allein zugänglichen Zone [100] offenbar auf dem Betrag $\Phi' + \Phi''$, um den sich die Werte E_{hkl} von einander unterscheiden (vgl. die letzte Spalte in Tabelle 11, p. 1249) [1].

Da hiernach für die Wahrscheinlichkeit der Anlagerung beim Konvex-Wachstumsvorgang Φ''', für die Abtragung beim Konkav-Auflösungsvorgang hingegen $\Phi' + \Phi''$ besonders ausschlaggebend erscheint, ist wegen der Beziehung: $\Phi' + \Phi'' + \Phi''' =$ const. eine „Korrelation" im Sinne von Valeton (III. p. 8) für diese beiden Vorgänge zu erwarten. Im übrigen werden die statistischen Vorgänge beim Ausbau unvollendeter und bei dem Abbau bereits lückenhaft gewordener Netzebenen sich nicht einfach umgekehrt verhalten, weil für verschiedene $\{hkl\}$ die relativen Änderungen der Beträge Φ''' groß, die der Beträge $\Phi' + \Phi''$ aber geringfügiger sind. Ferner werden sie auch wegen der wahrscheinlich verschiedenen Affinitäten von relativ gleich weit von der Sättigung entfernten über — bezw. untersättigten Lösungen nicht absolut reziprok sein. Daher dürfen wir wohl nur eine „qualitative", nicht aber eine „quantitative" Korrelation annehmen.

Jedenfalls wird aber aus vorstehenden Erörterungen erkennbar geworden sein, daß für die Reaktionswahrscheinlichkeit nicht nur die von der Flächenart abhängige Verteilung der bestimmt lokalisierten Oberflächenkräfte, sondern auch die mit der Konzentration wechselnden Verteilungszustände der Lösungselemente in der Grenzschicht eine maßgebende Rolle spielen. Darum mußten wir schreiben: $W_{hkl}^{C_1}$.

Ohne Berücksichtigung des kinetischen Austausches erhalten wir den Eindruck, als ob die Wachstumsreaktion nur zu Anlagerungen, die Auflösungsreaktion nur zu Abtragungen von Ionen Anlaß geben würde. Wir haben oben angenommen, daß der lediglich so erscheinende Vorgang in seiner Geschwindigkeit von der Affinität zwischen Kristall und Lösung, sowie von den Wärmeimpulsen der Ionen bedingt sein wird. Dabei stellen die so eingeführten Werte A_{C_1} und

[1] Vom Verf. war ursprünglich eine andere Ableitung für die zweifellos nach $\{\Phi' + \Phi''\}$ erfolgende Abstufung der Auflösungsgeschwindigkeiten versucht worden. Den Hinweis auf die vorstehende verdankt Verf. Herrn Dr. Sörensen.

$M . \bar{c}_T$ offensichtlich nur Mittelwerte dar, deren Einzelwirkungen wir bei der vorstehenden statistischen Betrachtung der Einfachheit halber ganz außer Betracht gelassen haben. Ob ein solches Vorwegnehmen dieser mittleren Gesamtbeträge in der von uns gewählten Form statthaft und zweckmäßig ist, kann hier nicht entschieden werden. Denn es sind bereits alle kinetischen Vorgänge oben wesentlich einfacher geschildert worden, als sie in Wirklichkeit sein können. Dennoch dürften der streng mathematischen Behandlung der Wahrscheinlichkeit dieser heterogenen Reaktion selbst in der vereinfachten Form nicht unerhebliche Schwierigkeiten im Wege stehen. Für die später folgenden Diskussionen erwies sich jedenfalls diese Trennung in einen rein thermodynamischen und einen rein statistischen Faktor der Reaktionsgeschwindigkeit zweckmäßig. Auch sollte der empirischen Nachprüfung durch das Experiment, das neuerdings recht erhebliche Schwierigkeiten auf dem weiteren Wege wegen der Inkonstanz der v_{hkl} vor sich sieht, eine bestimmtere Richtung gegeben werden.

c) Bei der statistischen Betrachtung sich ergebende Folgerungen für spontane Keimbildung und Abhängigkeit der Löslichkeit von der Korngröße.

Eine Folgerung der benutzten Hypothese der statistischen Verteilung des H_2O auf die verschiedenen Elementarräume der Lösung ist die, daß zur Anlagerung insbesondere in Stellungen I_{100} nur solche Ionen kommen werden, die einem besonders H_2O-armen „Übersättigungselement" entstammen. Da aber bereits bei einem Sättigungselement zwischen je einem Na^+ und Cl^- fast nur *ein* H_2O durchschnittlich vorhanden sein kann, so heißt das also, daß bei solchen Übersättigungselementen zwischen je einem + - und einem — -Ion mindestens in kleinen Zeitmomenten überhaupt kein H_2O-Dipol vorhanden sein kann. Die *Koppelung* solcher „*Doppelionen*" ist also nur noch durch H_2O-Dipole außerhalb ihrer Achse gestört. Durch diese Feststellung hat sich an unseren oben durchgeführten statistischen Überlegungen nichts zu ändern. Aber wir könnten z. B. auf Grund der Annahme solcher „Doppelionen" verstehen, warum bei

den von H. G. Grimm und G. Wagner[1] untersuchten Mischkristallen von $BaSO_4$ und $KMnO_4$ das isomorphe Vikariieren nicht in wahllos wechselnder Verteilung von Ba^{++} und K^+ einerseits, von SO_4^{--} und MnO_4^- andererseits erfolgen kann. Denn die von H. G. Grimm geforderte Bedingung analogen Gitterabstandes der vikariierenden Teile wird in solchem Falle nur erfüllt werden können, wenn sich „Doppelionen" $\{Ba^{++} + SO_4^{--}\}$ einerseits und $\{K^+ + MnO_4^-\}$ andererseits vertreten[2].

Vielleicht kann das mögliche Vorhandensein solcher Doppelionen herangezogen werden, um die immer noch der restlosen Erklärung harrenden Anomalien der konzentrierten Lösungen von starken Elektrolyten zu verstehen. Besonders in der untenstehend zitierten neuesten Arbeit von K. Fajans[3] wird bezüglich des Auftretens von „assozierten Ionenpaaren" aus sehr triftigen optischen Gründen der gleiche Zustand gefordert, wie wir ihn für starke Übersättigungen eben als lose gekoppelte Ionenpaare hatten folgern können. Es kann daher erwartet werden, daß die weitere Aufklärung, die uns die augenblicklich stark im Fluß befindliche Theorie der starken Elektrolyte erbringen kann, auch für die Präzisierung unserer Vorstellungen von den Vorgängen bei der Reaktion zwischen Kristall und Lösung wesentlich sein wird.

Nehmen wir aber mit steigender Übersättigung die Möglichkeit des Zusammentritts solcher Doppelionen zu Paaren als wahrscheinlich an, so können wir zu folgenden Vorstellungen gelangen. Bei einem Zusammentritt von vier solcher Ionenpaare werden diejenigen Stellungen des Na^+ und Cl^- zueinander bevorzugt sein müssen, die in einem Achtelwürfel der Elementarzelle des NaCl-Gitters von ihnen eingenommen werden, d. h. die abwechselnde Besetzung der Würfelecken. Wir können diese Koppelung von vier Doppelionen, die natürlich nur bei hohen

---

[1] H. G. Grimm und G. Wagner, Z. f. Elektrochem. **30**. 470. (1924).

[2] Vgl. die Diskussionsbemerkungen zu vorstehender Arbeit, l. c. p. 473.

[3] K. Fajans, Trans. Faraday Soc. **23**. 357 (1927), vgl. auch Naturwiss. **9**. 729 (1921), auch Zeitschr. f. Krist. **66**. 321 (1928).

Übersättigungen einen in Betracht kommenden Grad von Wahrscheinlichkeit besitzen wird, als den kleinsten möglichen dreidimensionalen Keim bezeichnen. Ihre Existenzfähigkeit gegenüber der Lösung wird erst dann gewährleistet sein, wenn ihrem Wiederzerfall durch ständige Anlagerung von Ionen vorgebeugt sein wird. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die mittlere Verweilzeit der Ionen in den Stellungen des „kleinsten Keimes“ groß genug ist, um eine weitere Ionenanlagerung zu gewährleisten, mißt also gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit des Eintretens der „spontanen Keimbildung“. Dieser also nur von statistischen Ansätzen aus zu verstehende Vorgang grenzt bekanntlich das Gebiet der sogenannten metastabilen Übersättigungszustände mit der infolge dieses Zusammenhanges unscharfen Grenze gegenüber den labilen Übersättigungen ab.

Andererseits haben wir zu berücksichtigen daß die Affinität zwischen Kristall und gesättigter Lösung nur dann verschwindet, d. h. also, daß bei der Temperatur T in der Bezeichungsweise von p. 1244

$$(6) \quad \Phi C_0 - \Phi_{NaCl} - m\,\Phi_{H_2O} = 0$$

nur dann gilt, wenn wir ein genügend ausgedehntes Gitter, d. h. genügende Korngröße verwenden. Mit abnehmender Korngröße der Kriställchen werden diese jedoch, sobald sie submikroskopische Dimensionen annehmen, infolge der praktisch nicht mehr über unendliche Reihen erfolgenden Summierung von anziehenden und abstoßenden Gitterkräften, eine merkliche Affinität zu der für große Kristalle gesättigten Lösung besitzen. Wird mit φ_{NaCl} die freie Bildungsenergie bei T^0 für eine submikroskopische Korngröße von Na Cl-Kriställchen bezeichnet, so gilt dann also nicht (6) sondern

$$(7) \quad \Phi\, C_0 - \varphi_{NaCl} - m \,.\, \Phi_{H_2O} = A \text{ bezw.}$$

$$(8) \quad \Phi\, C_1 - \varphi_{NaCl} - \frac{n}{n+1}\, m \,.\, \Phi_{H_2O} = 0,$$

wobei C_1 die Konzentration einer für makroskopische Kristalle übersättigten Lösung der Zusammensetzung $[NaCl \left(\frac{n}{n+1} m\right) H_2O]$ darstellt. Aus den Gleichungen (6) und (7) ersieht man außerdem, daß $\Phi_{NaCl} > \varphi_{NaCl}$ sowie aus (6) und (8), daß $\Phi C_0 > \Phi C_1$.

Diese bekannte Abhängigkeit der Löslichkeit von der Korngröße hängt zusammen mit der Ostwald'schen „Impfschwelle", wie bereits von A. Johnsen[1] hervorgehoben worden ist. Es ist ersichtlich, daß es für jeden metastabilen Übersättigungsgrad eine bestimmte submikroskopische Korngröße geben muß, die gerade im Gleichgewicht mit der betreffenden Lösung sein kann. Sie kann gerade noch „impfende" Wirkung ausüben, geringere Korngrößen müssen sich aber auflösen. Erst wenn die Wahrscheinlichkeit der Zusammenlagerung von Doppelionen (s. oben p. 1261) zu Komplexen von der Größenordnung der „Impfschwelle" gegeben ist, wird die übersättigte Lösung, für die dies eintreten kann, zu „spontaner Keimbildung" gelangen können. Sie stellt dann für die gegebene Temperatur und die betreffende Substanz die Grenze des Gebietes der „metastabilen Übersättigungen" dar. Daß metastabile Lösungen nahe dieser Grenze auch bei Fernhaltung von Keimen und Fremdkörpern, schon wegen der Randeffekte in der Oberfläche und den sonstigen Begrenzungselementen des Lösungsvolumens, nicht unbegrenzt lange haltbar sein können, ist in dem Charakter der Wahrscheinlichkeit der Bildung von Komplexen der Doppelionen begründet. Die weitere Erfahrung, nach der bei Entstehung eines Keimes oder bei Impfung mit einem Kriställchen alsbald eine große Anzahl von „Kristallisationszentren" auftritt, hat wohl nichts mit diesen statistischen Vorgängen zu tun und verlangt die Annahme, daß von den ersten Keimen zeitweise ganze Gitterkomplexe abgesprengt werden können, die ihrerseits wieder als Keime wirken.

Daß wir bei Kristallisationsversuchen, die wir zur quantitativen Auswertung vornehmen, uns möglichst von Übersättigungen fernzuhalten haben, bei denen die Möglichkeit spontaner Keimbildung vorhanden oder nahezu vorhanden ist, erscheint unbedingt notwendig. Die Vorgänge sind an sich schon kompliziert genug, so daß sie nicht noch durch das Hinzukommen der Übersättigungsänderungen durch Keim-

---

[1] A. Johnsen, Centralbl. f. Min. **1917**. 87.

bildung, sowie durch unvollkommene Anlagerung[1] von „Keimen" an vorhandene Wachstumskörper kompliziert werden sollten.

C. Die Wirkung äußerer Faktoren auf den Verschiebungsvorgang.

Abgesehen von der Wirkung der Konzentrationsverschiedenheiten, die wir in den vorangehenden Abschnitten dieses Teiles der Arbeit besprochen haben, gibt es noch eine Reihe von anderen Faktoren, die den Zustand in der Lösung mehr oder weniger stark beeinflussen. Sie wirken teils nur auf den Diffusionsvorgang, teils nur auf den Reaktionsverlauf, teils auf beide Vorgänge in verschiedenem Maße ein und ändern damit die Verschiebungswirkung ab, unter Umständen in einer bei Wachstum und Auflösung ganz verschiedenen Weise. Als solche Faktoren kommen, wenn wir uns wie bisher zunächst vornehmlich auf die Erscheinungen bei Verschiebungsvorgängen in Lösungen beschränken, folgende in Betracht und sollen der Reihe nach in ihren möglichen Einflüssen besprochen werden: Bewegungszustand der Lösung, Temperatur, Kristallisationswärme, schließlich die sogenannten Lösungsgenossen und die Art, in der die molekulardisperse Phase vorliegt.

a) Einfluß des Bewegungszustandes in der Lösung.

Zum Gelingen quantitativer Messungen ist es ein unbedingtes Erfordernis, daß die Stoffzufuhr allseitig und vollkommen gleichmäßig zu den Wachstumsteilnehmern erfolgt. Hierzu bedienen wir uns im allgemeinen einer guten mechanischen Durchrührung der Lösung, gegebenenfalls bei gleichzeitiger hiervon verschiedener Bewegung der Versuchskörper. Ein Einfluß der hierdurch erzeugten Reibungswärme schaltet für unsere Versuche aus, wenn wir wie üblich im Thermostaten bei konstanter Temperatur arbeiten. Dagegen haben wir wohl die Umstände zu betrachten, die eintreten,

---

[1] Vgl. z. B. Erörterungen über solche Fälle bei M. Volmer und A. Weber, Zeitschr. f. phys. Chem. **119**. 277. (1926.)

wenn wir die Stärke der Durchrührung wesentlich abändern. Hierdurch kann von den Größen, die wir für die Formulierung des gesamten Verschiebungsvorganges oben kennen gelernt haben, offenbar nur die Schichtdicke „s“ geändert werden.

Wenn wir uns erinnern, daß „s“ die Flüssigkeitsschicht messen soll, „in der der Stofftransport unabhängig von der Rührung nur durch Diffusion erfolgen“ soll, so dürfen wir uns physikalisch die Grenze dieser Schicht gegenüber der bewegten Lösung keinesfalls als einen sprunghaften Übergang vorstellen. Durch die laminare Flüssigkeitsbewegung werden die für einen Austausch durch Diffusion in Betracht kommenden Oberflächen von verschieden konzentrierten Teilen der Lösung wesentlich vergrößert, so daß ein Ausgleichen von Konzentrationsunterschieden hierdurch wesentlich schneller erfolgen kann, als durch Diffusion in ruhender Lösung möglich wäre. Viel stärker aber wird hierzu noch die turbulente Flüssigkeitsbewegung beitragen, die mit der Art der Rührung oberhalb gewisser Geschwindigkeitsgrenzen zwangsläufig verbunden ist. Außerdem wird an dem festen Körper eine „Ablösung der Strömung“ von dessen Oberfläche zur Erzeugung von Wirbeln Anlaß geben, die nun für eine Durchmischung in Richtung auf die Fläche, d. h. also in Richtung des Diffusionsgefälles in der Flächennormalen, zu einem gewissen Teile beitragen [1].

Auf alle Fälle aber ist der Ausgleich der verschiedenen Konzentration im allgemeinen bereits vollzogen, ehe die Lösung in die Grenzschichten der Flüssigkeitsbewegung an der Kristalloberfläche eintritt. Dort erfolgt, wenn wir von den ständig wechselnden Bewegungsarten nur den mittleren Zustand berücksichtigen, eine erst langsame, dann aber rasche Abnahme der Geschwindigkeit, so daß letztere an der Oberfläche des Kristalles den Wert Null haben wird. In molekulare Dimensionen nicht viel übersteigender Entfernung ist aber diese Flüssigkeitsbewegung, wenn auch gegen die Geschwindigkeit im Hauptraume wesentlich geschwächt, so doch merklich vorhanden. In Fig. 4 sei die Zunahme der Geschwindigkeit

[1] Wegen der auftretenden „Rückströmung“ in der Grenzschicht vgl. L. Prandtl, Artikel „Flüssigkeitsbewegung“ im Handwb. der Naturwissenschaften von Korschelt, Linck usw. 4. 117. (1913.)

mit dem Abstand von der Grenzschicht durch die Kurve dargestellt. Als Ordinate ist dabei der Abstand von der Grenzschicht, als Abszisse die Geschwindigkeit der „mittleren Flüssigkeitsbewegung“ aufgetragen. In einer bestimmten Entfernung s′ von der Grenze wird die Flüssigkeitsbewegung noch so groß sein, daß die Diffusion, die durch den Verbrauch von Stoff durch den Kristall hervorgerufen wird, noch keinen Unterschied in der Konzentration hervorrufen kann, so daß infolge der Durchrührung und der ständigen Erzeugung von Übersättigung dort der Wert C_2 als Konzentration ständig erhalten bleibt. Unterhalb dieser Entfernung s′ wird aber die Konzentration bereits durch die Diffusion senkrecht zur

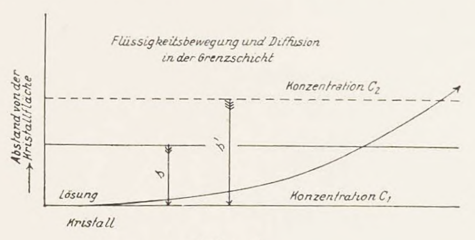


Fig. 4.

mittleren Bewegungsrichtung der Flüssigkeit abnehmen (bei Wachstumsvorgängen). Doch erfolgt hierbei wegen der gleitenden und der sonstigen Flüssigkeitsbewegung ein lebhafterer Diffusionsvorgang, als es bei vollkommen ruhender Flüssigkeit innerhalb der Schicht s′ der Fall sein könnte. Daher ist die Schichtdicke s, die wir in unseren Ansätzen gebraucht haben, wo die Schicht v o l l k o m m e n ungerührt gedacht war, so daß n u r die Diffusion den Stofftransport besorgen sollte, um einen gewissen Betrag kleiner als die Schicht s′. In dieser teilen sich tatsächlich Diffusion wie Flüssigkeitsbewegung in den Stofftransport, anfangs überwiegend zugunsten der Bewegung, mit Annäherung an die Grenze immer mehr zugunsten der Diffusion. Wir betonen also nochmals, daß $s < s'$ nicht die Dicke einer „adhärierten, ungerührten Schicht“ mißt, sondern nur die scheinbare Schicht, die unter Annahme völlig ruhender Lösung in derselben der von der Diffusion allein bewerkstelligten Stoffzufuhr entspricht. Auch die so verstandene Strecke s ist noch ein Mittel von zeitlich

mit den Unregelmäßigkeiten der Flüssigkeitsbewegung ein wenig schwankenden Werten.

Wir fragen uns nun, ob es möglich ist, über den Einfluß, den vergrößerte oder verkleinerte Rührgeschwindigkeit auf die Strecke s ausüben wird, irgendwelche Angaben zu machen. Wir müssen hierzu annehmen, daß der Geschwindigkeitsabfall der Flüssigkeitsbewegung an der Grenze gegen die Kristallfläche von der gleichen Art ist, wie in einem röhrenförmigen Hohlraume nach dessen Wand zu. Nun gelten aber zwischen dem Halbmesser r einer Röhre und deren Länge l, dem wirkenden Druck P, der Zähigkeit η (Koeffizient der inneren Reibung) und dem in der Zeiteinheit die Röhre durchfließenden Volumen Q die Beziehungen des Poiseuille'schen Gesetzes:

$$Q = \frac{\pi r^4 . P}{8 \eta . l}$$

Ist ein im Mittel gleichförmiger Bewegungszustand in der Flüssigkeit vorhanden, so ist P und Q konstant. Das Volumen Q ist direkt proportional der Geschwindigkeit der Flüssigkeitsbewegung. Wollen wir daher entsprechend den Überlegungen für den Begriff der Schichtdicke s' eine bestimmte Flüssigkeitsgeschwindigkeit als Grenze für den Beginn der Mitwirkung des Diffusionsvorganges festhalten, so haben wir die Aufgabe, festzustellen, wie bei konstantem Q, η, l, aber variablem P der Radius r geändert wird. Dann ergibt sich aber:

$$r^4 = \frac{1}{P} \frac{Q . 8 \eta l}{\pi}, \text{ also } r = \frac{a}{\sqrt[4]{P}}.$$

Da auch P direkt proportional der Rührgeschwindigkeit ist, bedeutet dies also, daß die Schichtdicke s' sich auf die Hälfte verringert, wenn die Rührgeschwindigkeit auf das 16fache gesteigert wird usw. Dies gilt also nur, wenn wir nach unseren oben gemachten Annahmen r und s' proportional setzen dürfen. Für die scheinbare Schichtdicke s gilt offenbar der gleiche Zusammenhang mit der Rührgeschwindigkeit. Daher ist es auch erklärlich, wenn, wie bisher immer beobachtet wurde, Schwankungen von 10—20 % in der Umlaufzahl der Rührer keinen beobachtbaren Einfluß auf die g. V. G. haben.

Andererseits ist es verständlich, daß selbst die geringe Kraft der Konvektionsströme hinreicht, um auf fast ebenso geringe Entfernungen von der Kristallfläche wie bei mäßig gerührter Lösung den Stofftransport zu besorgen. Denn die Schichtdicke würde sich erst verdoppeln, wenn die Rührgeschwindigkeit auf den 16. Teil gesunken wäre. Da es sich bei guter Rührung um scheinbare Schichtdicken von der Größenordnung von maximal 1.10^{-5} cm handeln dürfte[1] — üblich sind bei den Versuchen in mehrere Liter bis zu 10 l fassenden Gefäßen Umdrehungszahlen des Rührers bis zu 100 in der Minute —, müßte die Geschwindigkeit der Konvektionsströme schon 16^4mal kleiner als diese sein, wenn wir Schichtdicken von $1{,}6.10^{-4}$ cm erhalten wollten. Die Geschwindigkeit der Konvektionsströme wird aber wahrscheinlich bereits von dieser Größenordnung von mm/min sein.

Bei Erzeugung von Übersättigung in einer zunächst ruhend gedachten und temperaturkonstanten und nicht durch die selbst dann noch vorhandenen Wärmeströmungen irgendwie bewegten Lösung werden sich aber von selbst Schweredifferenzen infolge von Konzentrationsverschiedenheiten einstellen und daher zwangsläufig solche Konvektionsströme hervorrufen. Daher haben solche Überlegungen, wie sie letzthin Valeton (II und III) über die Diffusion und ihre Wirkungen auf das Kristallwachstum in solchen vollkommen ruhenden Flüssigkeiten angestellt hat, nur in den Fällen einen Wert, wo infolge sehr hoher innerer oder äußerer Reibung der Stofftransport im wesentlichen auf die Diffusion angewiesen ist. So erk ärt sich die Bildung von Kristallisationshöfen, die nur unter solchen Umständen auftreten können. Ihre Grenzen stellen ein Maß für die dabei aufgetretenen Schichtdicken s' (nicht s) dar.

b) Einfluß der Temperatur.

Von den Größen, die in der Formulierung des Diffusionsanteiles des Verschiebungsvorganges $\frac{dx}{S \cdot dt} = \frac{D}{s}(C_2 - C_1)$ auftreten, ist sowohl D wie s von der Temperatur abhängig. Die Werte des Diffusionskoeffizienten, die in Landolt-

[1] Vgl. Z. f. Krist. **59**. 387. (1924.)

Börnstein I, p. 246/47 (1923) angegeben sind, weisen sowohl für K Cl und Na Cl, wie für ähnliche Stoffe eine wesentliche Zunahme mit der Temperatur auf. Andererseits ist nach dem vorhergehenden Abschnitt $r^4 = \eta \frac{8\,Q\,.\,l}{\pi\,P}$.

Hieraus ist zu entnehmen, daß s und r proportional $\sqrt[4]{\eta}$ sein muß. Für Na Cl-Lösungen ist nach den in Landolt-Börnstein I, p. 138 angegebenen Daten von Hosking Fig. 5 gezeichnet. Man erkennt, wie η von der Konzentration nur wenig geändert wird, wovon wir oben p. 1241 hatten Gebrauch machen können. Andererseits ist die Abnahme von η mit steigender Temperatur sehr wesentlich. Für die Größe $\frac{D}{s}$ ergibt sich also mit steigender Temperatur ein größerer Zähler

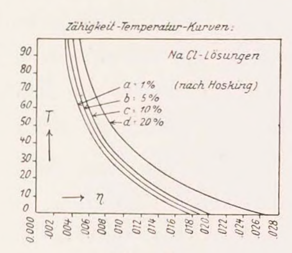


Fig. 5.

und ein kleinerer Nenner, d. h. die Geschwindigkeit unseres Diffusionsvorganges wird mit steigender Temperatur sicher größer.

Für den zweiten Teil des Verschiebungsvorganges, die Reaktion an der Grenzfläche, hatten wir geschrieben:

$$(1) \text{ und } (5) \quad \frac{d\,x}{S\,.\,dt} = k\,(C_1 - C_0), \text{ wobei } k = \frac{A_{C_1} \,.\, W_{h\,k\,l}^{C_1}}{M\,.\,\bar{c}_T}$$

Hierin ändert sich mit der Temperatur zunächst die Affinität A_{C_1}. Ferner ändert sich aber auch die mittlere Geschwindigkeit $\bar{c}_T$ und nimmt in bekannter Weise mit der Temperatur zu (wegen der Anomalien des osmotischen Druckes in konzentrierten Lösungen starker Elektrolyte ist $\bar{c}$ übrigens nicht einfach gleich der mittleren Gasgeschwindigkeit). Es wäre daher nicht zu übersehen, in welchem Sinne beide Effekte eine Änderung von k herbeiführen werden, wenn wir nicht erwarten müßten, daß, wie von anderen Reaktionen her be-

kannt ist, k nicht unwesentlich mit der Temperatur zunehmen wird.

Für die Reaktionswahrscheinlichkeit wird sich ebenfalls mit der Temperatur ein anderer Wert ergeben müssen, da ja die Sättigungskonzentration sich hierbei verschiebt und entsprechend der geänderten Verteilungskurve und geänderter Affinität ganz andere Verweilzeiten in den verschiedenen Stellungen auf den Flächen {hkl} sich ergeben müssen.

Im ganzen ist es also sicher, daß die Temperatur auf die V.W. Einflüsse ausüben wird. Experimentelle Daten liegen jedoch noch nicht vor[1]. Es ist daher nicht zu entscheiden, ob außer der Zunahme der Absolutwerte der V.W., wie sie sich für steigende Temperatur voraussehen läßt, auch deren Relativwerte und damit die Tracht geändert zu werden vermögen. Letzteres würde der spezifischen Änderung von W_{hkl} zugeschrieben werden müssen, da die Änderungen der übrigen Faktoren alle Flächen in gleichem Sinne betreffen.

Auf alle Fälle dürfen wir, um bei übersichtlichen Versuchsbedingungen arbeiten zu können, nicht durch Variieren der Temperatur während des Verschiebungsvorganges Übersättigungen oder Untersättigungen erzeugen. Denn wird schon die Verwendung veränderlicher Übersättigungen die Deutung der Versuchsergebnisse erschweren (vergl. die Versuche von R. Marc[2]), so wird bei veränderlicher Temperatur dies um so mehr gelten, weil wir ja dabei die an sich schon komplexen Einflüsse der variablen Übersättigung neben denen der variablen Temperatur erhalten müssen. Bevor wir nicht den Kristallisationsvorgang bei den einfachsten konstanten Verhältnissen vollkommen beherrschen, dürfen daher solche Versuche nur als äußerster Notbehelf angesehen und nur in solchen Fällen angewendet werden, wo eine andere Möglichkeit ausgeschlossen ist.

---

[1] Vgl. höchstens H. Seifert, Centralblatt für Min. 1923. 3. Für die dort aufgeführten Beispiele wäre noch zu beweisen, daß die Trachtänderung nicht durch Übersättigungsverschiedenheiten bewirkt worden ist.

[2] R. Marc, Z. f. phys. Chem. **79**. 71. (1912) sowie seine dort angegebenen früheren Arbeiten.

c) Einfluß der Kristallisationswärme.

Wir nehmen an, daß die temperaturkonstante Lösung genügend gut durchgerührt wird und fragen uns, ob die bei der Reaktion von Kristall und Grenzschichtlösung entstehende Wärmetönung einen Einfluß auf unsere Vorgänge gewinnen kann. Würden wir bis unmittelbar auf die Oberfläche des Kristalls durch die Rührung Stoff zu- und abtransportieren können, so würde die ganze entstehende Lösungs- bezw. Kristallisationswärme zu- bezw. weggeführt werden können. Wenn wir aber die weiter oben von dem Wesen der Schichtdicke s angenommenen Vorstellungen gelten lassen, dann muß durch diese scheinbar ruhende Schicht s hindurch der Wärmezu- bezw. -abfluß erfolgen. Dies kann durch Wärmestrahlung und Wärmeleitung erfolgen, wenn wir davon gänzlich absehen wollen, daß ein Teil der Wärme auch auf den Kristall übergeht, schließlich aber doch irgendwo einmal durch die Grenzschicht abgeführt werden muß. Insbesondere der recht guten Wärmeleitung der konzentrierten Elektrolytlösungen wird es zu danken sein, wenn im allgemeinen die an der Grenzfläche entstehende Wärmetönung durch die sehr dünne Schicht s schnell hindurch geführt und durch die Rührung in dem gesamten Wachstumsraum verteilt wird. Daher wird z. B. die freigewordene Wärme die Übersättigung in der Grenzschicht nicht wesentlich verkleinern.

G. Friedel[1] hat vor kurzem hierüber ausführliche Betrachtungen veröffentlicht, und es genügt, wenn wir ihm hier darin vollkommen zustimmen, daß z. B. für Na Cl mit seinem besonders geringen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit die Kristallisationswärme beim Wachstum kaum eine Rolle spielen wird. Bei Substanzen, deren Löslichkeit sich dagegen mit der Temperatur besonders stark ändert, werden

[1] G. Friedel, Bull. soc. fr. Min. 49. 1. (1926) vgl. p. 20. Der „Geschwindigkeitskoeffizient“ λ, der dort p. 6 für die Kristallisation aus Schmelzen eingeführt wird, dürfte wohl ebenso wie die ihm vollkommen analoge Geschwindigkeit k bei der Kristallisation aus Lösungen nicht nur von der betreffenden Kristallfläche allein, sondern auch von dem Unterkühlungsgrade in der Grenzschicht abhängig sein. Es gelten daher für λ ohne weiteres alle Abhängigkeiten, die wir in der Formulierung für k zum Ausdruck gebracht haben.

wir auf diesen Einfluß wahrscheinlich bereits mehr acht geben dürfen. Bei diesen wird es besonders dann möglich sein, einen Einfluß zu bemerken, wenn wir das Wachstum der schnellsten Flächen bei verschiedenen, und zwar besonders sehr hohen Übersättigungsgraden mit dem der langsamsten Flächen vergleichen. An der Grenzschicht der schnellsten Flächen wird ja ein besonders großer Betrag von Kristallisationswärme frei. Wird diese nicht schnell genug abgeleitet, so erhöht sich dort, wie natürlich bei den anderen Flächen in schwächerem Maße ebenfalls, die Versuchstemperatur des Wachstumsraumes T_1 auf T_2. Die wirksame Übersättigungsdifferenz haben wir dann nicht mehr als $C_1^{hkl} - C_0^{T_1}$ zu schreiben, wo $C_0^{T_1}$ die Sättigungskonzentration für die Temperatur T_1 ist, sondern entsprechend als $C_1^{hkl} - C_0^{T_2} < C_1^{hkl} - C_0^{T_1}$.

Da aber gerade bei den schnellsten Flächen die Grenzschichtkonzentration C_1 viel ähnlicher der Sättigungskonzentration $C_0^{T_1}$ sein muß, als es bei den langsamsten Flächen der Fall sein kann, so kann dies spezifische Unterschiede der Wirkung der nicht völlig abgeführten Kristallisationswärme für schnelle und langsamere Flächen bedingen. Es würde sich nämlich ergeben, daß die Kristallisationswärme dazu beitragen muß, daß die schnellen Flächen nicht ganz so schnell sich verschieben können, wie sie es bei vollkommenster Ableitung derselben tun könnten. Wir dürfen nun aber nicht annehmen, daß die Änderungen der g.V.G. für eine Fläche oder der Verhältnisse der g.V.G. für verschiedene Flächen, die wir weiter oben als nicht linear mit der Übersättigungsänderung erfolgend zu einem Beweis für die Inkonstanz von k benutzt haben, auf diesen Einfluß zurückzuführen wäre. Denn diese g. V. G. bezw. deren Verhältnisse nehmen zunächst nicht w e n i g e r, als dem linearen Verhalten entspräche, zu, sondern stärker. Bei einer Einwirkung der Kristallisationswärme müßte das aber gerade umgekehrt sein. Letzteres ist, soviel aus einigen der angeführten Beobachtungsdaten ersehen werden kann, nur für ganz hohe Übersättigungen der Fall, indem dann die g.V.G. für die schnellen Flächen nicht mehr in ebenso starkem Maße wie die für die langsamsten Flächen zunehmen. Dadurch ergibt sich ein Verhalten, wie es dem oben erwarteten entspräche. Leider sind diese Versuchsdaten, wo bei besonders

hohen Übersättigungen die V.W. der langsamsten Flächen tatsächlich denen der schnellsten immer ähnlicher werden, nicht besonders zahlreich und etwas unsicher, so daß hier dringend neue und bessere Daten erwünscht sind.

An anderer Stelle[1] ist bereits einmal erörtert worden, daß ein etwaiger Effekt der Kristallisationswärme aber niemals soweit gehen kann, daß besonders schnelle Flächen sich überhaupt nicht bilden. Denn die Kristallisationswärme würde ja im oben erläuterten Sinne nur bremsend wirken. Sie kann also nicht etwa dafür herangezogen werden, daß beim Kugelwachstumsversuch sich in den Zwischengebieten die Flächen überhaupt nicht bilden, die den Neigungen nach besonders hochzahlige Indizes haben müßten und von denen ein besonders schnelles Wachstum erwartet wird.

d) Der Einfluß von Lösungsgenossen.

Zunächst wollen wir annehmen, wir hätten einen Stoff zugesetzt, der zwar ganz beträchtlich zähigkeitserhöhend wirken soll, aber keinerlei sonstige Änderungen weder durch die Ionen der kristallisierenden Substanz noch durch die Moleküle des Lösungsmittels erfährt oder auf sie ausüben kann. Da hierdurch von allen in Betracht kommenden Faktoren des Diffusionsvorganges nur s vergrößert werden kann, wird die Diffusionsgeschwindigkeit $\frac{D}{s}$ verkleinert. Von den Faktoren der Reaktionsgeschwindigkeit wird bei den gemachten Annahmen A_{Cl} sowie $\bar{c}$ kaum beeinflußt werden können. Für W_{hkl} würde sich bei seltenerer Anlagerung auch eine seltenere Abtragung des einzelnen Ions beim kinetischen Austausch ergeben, so daß auch hierbei kaum Einflüsse auftreten können.

Allerdings wird es solche Stoffe, die überhaupt nicht von den Feldwirkungen der Ionen beeinflußt werden, kaum geben. Wir werden daher im allgemeinen diesen Extremfall nicht verwirklicht finden, sondern nur mehr oder weniger deutliche Übergänge zu einem solchen Verhalten, wie wir es besonders einfach bei Harnstoff in Na Cl-Lösungen kennengelernt haben. Hier tritt zunächst eine Änderung der Dif-

[1] Z. f. Krist. **61**. 222. (1925.)

fusionsgeschwindigkeit auf wegen der beobachteten Zähigkeitsunterschiede[1] und deren Wirkung auf s, wie auch wegen der Wirkung, die die durch Komplexbildung veränderte Ionengröße auf D haben muß. Insbesondere muß aber die hauptsächlich der spezifischen Feldwirkung des Na^+ auf die Harnstoffmoleküle zuzuschreibende und an der starken Herabsetzung der Leitfähigkeit kenntliche Veränderung des elektrostatischen Zustandes in der Lösung eine bedeutsame Änderung von A_{C_1} hervorrufen. Daneben ist durch das spezifische Verhalten von {111} des Na Cl eine ganz besondere Veränderung von W_{hkl} sichergestellt.

Die letztgenannte spezifische Wirkung scheint dabei hauptsächlich die Anlagerungswahrscheinlichkeit für Stellung I zu betreffen so daß bei langsamstem Normalenwachstum eine gute Breitenausdehnung der Beobachtung entsprechend eintreten kann. Dagegen muß man aus den Ergebnissen von A. Neuhaus schließen, daß für {210} die Anlagerung in Stellungen I nicht gehindert, vielleicht sogar gefördert werden muß, hingegen in Stellung II wahrscheinlich behindert wird. Dadurch käme bei geringem Harnstoffgehalt die beobachtete Vergrößerung der g.V.G., bei noch größerem Harnstoffgehalt keine Breitenausdehnung von {210} und damit überhaupt keine Fläche mehr zustande. Auch solche komplexe Trachtbeeinflussungen, wie sie der Beobachtung von Butzlaff bei Boraxzusatz zur Alaunlösung entsprechen würden, lassen sich durch spezifische Wirkungen auf W_{hkl} sowie beträchtliche Wirkungen auf A_{C_1} sehr gut verstehen.

Schließlich gibt es eine dritte Art von Lösungsgenossen, deren Einfluß auf die Zähigkeit und damit auf die Änderung des Diffusionsanteiles unserer Vorgänge als Null angesehen werden kann. Dies sind Farbstoffe, die wie in den von R. Marc und W. Wenk[2] beobachteten Fällen, z. B. bei $K_2 S O_4$ und Ponceaurot, Chinolinsäuregelb und Bismarckbraun, außerordentlich stark auf den Ablauf besonders des Wachstumsvorganges, weniger des Auflösungsvorganges, einwirken. Es ist kaum anzunehmen, daß von den Faktoren des Reaktions-

[1] Vgl. Z. f. Krist. 65. 218. (1927.)

[2] W. Wenk, Z. f. Krist. 47. 125. R. Marc, Vorlesungen über die Anwendungen d. chem. Gleichgew.-Lehre. Jena 1912. p. 178 ff.

vorganges $\bar{c}$ oder A_{C_1} durch die ganz geringen Farbstoffmengen verändert werden, die zum Hervorbringen der bis zur vollständigen Inaktivierung der Kristalloberfläche gehenden Wirkungen genügen. Die Wirkung dieser Farbstoffe muß vielmehr in der spezifischen Veränderung der Reaktionswahrscheinlichkeit gesucht werden. Dadurch, daß die Moleküle dieser Farbstoffe mit Zunahme ihrer geringen Konzentration in der Lösung in immer stärkerem Maße orientiert (Pleochroismus!) auf der freien Oberfläche an- und eingelagert werden können, werden hier die spezifischen Unterschiede der Flächenarten ganz besonders deutlich. Woher es kommt, daß die mittleren Verweilzeiten der Farbstoffteilchen so außerordentlich groß sind, daß sie schließlich in monomolekularer Schicht (vergl. Untersuchungen von F. Paneth[1]) die Oberfläche überziehen und deren weiteres Wachstum ganz ausschließen, scheint mit der einfachen Bezeichnung „Adsorption" in unserem Sinne noch nicht genügend geklärt. Ob spezifische Komplex-Ionenbildung, die sich durch Leitfähigkeitsmessung ganz leicht erweisen lassen müßte, vorliegen wird, läßt sich nicht mit Sicherheit voraussagen. *Es ist jedenfalls sicher, daß für bestimmte Salze auch nur ganz bestimmte Farbstoffe zu einer solchen Wirkung geeignet* sind. Es wird durch ihre Anlagerung nicht nur die Stellung I für die Anlagerung von Ionen vollkommen blockiert, sondern die Ausbreitung der Flächen selbst kann natürlich, wenn erst genügend Farbstoffmoleküle angelagert sind, überhaupt nicht mehr erfolgen. Da die Farbstoffe orientiert eingelagert werden, möchte man fast meinen, daß ihre Moleküldimensionen mit denen des Gitters verwandt sind, aber dem widerspricht, daß die Anlagerung, wenn auch verschieden stark, auf allen Netzebenen erfolgen kann. Es würden sich hier neue Untersuchungen im Anschluß an die von R. Marc und W. Wenk lohnen, um noch mehr Material darüber überblicken zu können, welche Arten von Farbstoffen für eine Reihe von möglichst verschiedenen Salzen solche Wirkungen hervorzubringen imstande sind. Dann werden sich jedenfalls die elektrostatischen

---

[1] F. Paneth, Z. f. Elektrochem. 28. 113. (1922).

oder sterischen Ursachen dieser „selektiven Farbstoffadsorption“ auf Kristalloberflächen besser erkennen lassen.

Wir können also nach dem Vorstehenden eigentlich drei extrem verschiedene Arten von Lösungsgenossen unterscheiden: 1. solche, die im wesentlichen nur die Diffusionsgeschwindigkeit, 2. solche, die nur die Reaktionswahrscheinlichkeit und 3. solche, die sowohl den Diffusions- wie auch den Reaktionsvorgang, letzteren für gewisse Flächenarten spezifisch, beeinflussen. Zwischen diesen drei nur als Grundtypen aufgestellten Arten gibt es natürlich alle Grade von Übergängen, in die sich wohl alle als Lösungsgenossen vorkommenden Stoffe einordnen lassen werden.

e) Einfluß der Natur der molekulardispersen Phase.

Bisher haben wir unsere Betrachtungen nur mit Rücksicht auf wässerige Lösungen von Ionengittern als molekulardisperser Phase durchgeführt. Diese Beschränkung ist aber durchaus nicht notwendig, und es ergeben sich für andere Arten der isotropen Zerteilung der das Gitter aufbauenden Ionen durchaus gleichartige Verhältnisse.

Nehmen wir nicht H_2O als Lösungsmittel, sondern etwa einen Alkohol usw., so ändern sich quantitativ selbstverständlich alle unsere Faktoren, aber qualitativ ist für den Diffusionsvorgang wie für den Reaktionsvorgang alles beim alten geblieben. Wohl werden also D und s und damit die Diffusionsgeschwindigkeit abgeändert, wohl werden die Affinität A_{C_1} und in gewisser Weise auch $\bar{c}$, vor allem auch W_{hkl} andere Beträge annehmen, aber Charakter und Verlauf des gesamten Verschiebungsvorganges werden sich wenig ändern. Versuche, z. B. Na Cl aus Methylalkohol wachsen zu lassen, sollen demnächst unternommen werden. Sie werden zeigen müssen, ob hierbei auch Formen {h kl} mit höheren Indizeszahlen auftreten, als in der viel Na Cl reicheren wässerigen Lösung beobachtet wurde (vergl. unsere Vorstellungen hierüber p. 1205.

Auch die Einflüsse von Bewegungszustand, Temperatur und Kristallisationswärme müssen sich bei Abänderung des Lösungsmittels qualitativ vollkommen gleich verhalten. Wenn

wir z. B. in dem Lösungsmittel A durch Zusatz von „Lösungsgenossen“ die Bedingungen abändern, so werden sich genau wie bei der an wässeriger Lösung durchgeführten Betrachtung die dort geschilderten drei extremen Arten unterscheiden lassen. Wählen wir als Lösungsmittel aber eine Mischung von H_2 O und A, so ist es in unser Belieben gestellt, welche Flüssigkeit wir als Lösungsmittel, welche als Lösungsgenossen betrachten wollen. Die Wirkung der Mischungen wird sich dabei bis zu einem gewissen Grade aus den bei Anwendung des reinen Lösungsmittels erhaltenen voraussagen lassen.

Auch die Kristallisation aus Schmelzen dürfen wir unter diesen Gesichtspunkten nur als eine quantitative Abänderung der den Verlauf bedingenden Faktoren betrachten, ohne daß qualitative Änderungen an unseren Betrachtungen vorzunehmen wären. Sehr schön geht ja die formale Analogie des Wachstums aus unterkühlten, bezw. der Auflösung in überhitzten Schmelzen mit den Vorgängen beim Wachstum aus Lösungen aus den Betrachtungen hervor, die, wie oben bereits einmal erwähnt wurde, G. Friedel[1] hierüber angestellt hat. Dort haben wir auch bereits darauf hingewiesen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit „λ“ ebenso wie „k“ nicht von der Fläche allein, sondern auch von der Grenzschichttemperatur T_1 abhängig sein muß. Denn hierdurch wird ja die den ganzen Vorgang betreibende Abnahme der freien Energie A_{T_1} bedingt. Es ist nicht notwendig, noch weiter alle Einzelheiten der formalen Analogie, die hierbei mit unseren Betrachtungen der vorigen Abschnitte auftreten müssen, zu besprechen. Auf einen wesentlichen generellen Unterschied muß nur hingewiesen werden, das ist der Umstand, daß sich Kristalle im allgemeinen nicht über ihren Schmelzpunkt erhitzen lassen werden, so daß eine isotherme Auflösung in der Schmelze wohl nur ein Gedankenexperiment bleiben wird.

Dagegen können wir noch anfügen, daß wir auch den Einfluß von „Lösungsgenossen“ in diesen Fällen genau so gruppieren dürfen, wie es im vorigen Abschnitt für die wässerigen Lösungen geschehen ist. Haben wir binäre (allgemein polynäre) Schmelzen, so treten bei Bildung einer bestimmten

---

[1] G. Friedel, Bull. soc. fr. Min. 49. 1. (1926.)

Phase genau die gleichen Möglichkeiten auf, die wir dort besprochen haben. Entweder bilden z. B. die Komponenten bei passenden Konzentrationsverhältnissen eine binäre Verbindung, dann können wir Vergleiche zu dem Verhalten des Harnstoffes zu Na Cl in wässerigen Lösungen anstellen. Oder die Stoffe bilden nur ein Eutektikum, dann werden entweder Analogien zu dem Fall der reinen Zähigkeitserhöhung in der Schmelze oder zu dem der reinen Adsorptionswirkung auf der Kristalloberfläche auftreten.

Schließlich ist auch bei Kristallisation aus der Dampfphase formal vollkommene Analogie vorhanden. Wir dürfen hierbei zunächst aber nicht an Kristallisation aus gerichtetem Dampfstrahl[1] denken. Denn diese Art der einseitigen Stoffzufuhr haben wir zur reinen Darstellung der Anisotropie der von uns beobachtbaren Erscheinungen sogar nach Möglichkeit auszuschalten. Solche Versuche stehen nur in Parallele zu denen, die etwa bei Kristallisation aus Lösungen die Wirkung einseitiger Stoffzufuhr feststellen wollten. Diese Art der Versuchsanordnung wird man also wohl nicht wählen dürfen, wenn man die allgemein gültigen Gesetze der Kristallisation erkennen will.

Wir wollen daher auch bei Kristallisation aus der Dampfphase eine allseitig vollkommen gleichmäßige Stoffzufuhr zum Kristall annehmen und verwirklichen, falls wir Versuche in dieser Richtung unternehmen. Freilich werden dann unsere Experimente bei Ionengittern im allgemeinen nicht aus Dampf von dissoziierten Ionen stattfinden können (auch bei NH_4Cl nicht). Doch werden die Fälle, die unseren Versuchen zugänglich gemacht werden können, sich wahrscheinlich grundsätzlich gleichartig verhalten, auch wenn es sich nicht um Ionengitter handelt.

Nehmen wir daher an, daß der Sättigungszustand durch den Dampfdruck P_0 für die Versuchstemperatur T_0 (bei Ausführung der Versuche im reinen Dampf, also im Vakuum) gegeben sei. Im Außenraum herrsche dagegen bei Wachstum z. B. der Druck $P_2 > P_0$. Dann wird an der Oberfläche des

---

[1] Vergleiche hierzu die Besprechung der Arbeiten von M. Volmer usw. im nächsten Teil dieser Arbeit.

wachsenden Kristalles sich sicher, von der Geschwindigkeit des Anlagerungsvorganges an den einzelnen Flächenarten abhängig, ein Dampfdruck P_1^{hkl} einstellen, wobei $P_2 > P_1^{hkl} > P_0$ ist. Dann haben wir also formal alle Umstände, die das weitere Wachstum regeln, genau so zu behandeln, wie in unserem Schulbeispiel der Kristallisation aus wässerigen Lösungen. Es ist unnötig, hier diese formalen Vergleiche weiterhin durchzuführen. Nur auf die schwierigere Abfuhr der Kristallisationswärme infolge der schlechten Wärmeleitung der Gase werden wir Rücksicht zu nehmen haben. Auch die Verhältnisse bei der Kristallisation aus gemischten Dämpfen, die experimentell viel leichter zugänglich sein wird als die aus reinem Dampf, werden sich denen bei Anwesenheit von Lösungsgenossen formal vergleichen lassen.

Es besteht daher nach unserer Auffassung kein Grund, zur Überwindung der zahlreichen Schwierigkeiten, die uns zur vollkommenen Erkenntnis des Kristallwachstums bereitet sind, von dem Experiment in wässeriger Lösung abzugehen und dafür die schwieriger zu handhabende Kristallisation in Schmelzen und Dämpfen vorzunehmen. Was uns zur Erkenntnis nottut, sind nur viel mehr Experimente, als sie bisher auf der Grundlage geeigneter theoretischer Vorstellungen ausgeführt worden sind.

III. Einige Folgerungen und Anwendungen der vorstehenden Theorie.

1. Zur Deutung der Abhängigkeit der geometrischen Verschiebungsgeschwindigkeit einer Fläche von ihrer Umgrenzung.

Bei allen früheren Messungen der g.V.G. von Kristallflächen war keine Abhängigkeit von der Umgrenzung festgestellt worden, so daß kein Zweifel an der Richtigkeit der Grundannahmen der kinematischen Theorie auftauchen konnte. Ja, es schienen sogar die Beobachtungen am Alaun (vergl. Zeitschr. f. Krist. **61**. 216/17) im vollkommenen Einklang mit den Forderungen des geometrisch bei Konstanz der dort gemessenen g.V.G. zu Erwartenden zu sein. Nun ist aber auf Grund der im Teil I besprochenen, sowohl von Günther

an den Alaunen wie von Neuhaus am Na Cl vorliegenden Messungen nicht daran zu zweifeln, daß die g.V.G. insbesondere einer langsamen Fläche nicht konstant ist, sondern sich ändert und zwar größer wird, wenn die in ihrer Umgebung vorhandenen schnelleren Flächen sich verkleinern oder verschwinden.

Es erweckt dieses Verhalten zunächst wenigstens den Eindruck, als ob der Stoff, der zu dem stärkeren Wachstum der schnellen Flächen verbraucht wird, den langsameren Flächen entzogen worden wäre, so daß erst, wenn diese klein geworden oder ganz verschwunden sind, die Übersättigung den langsameren Flächen allein zugute kommen kann. Das würde also verlangen, daß wir auf irgend eine Weise einen Stofftransport annehmen müßten, der die Übersättigung von der langsamen Fläche wegschafft zu den benachbarten schnellen Flächen hin.

a) Lassen sich die von M. Volmer vertretenen Anschauungen zur Erklärung heranziehen?

Bei dieser Vorstellung liegt es nahe, an die Theorie zu denken, die von M. Volmer zur Erklärung gewisser Beobachtungen beim Wachstum von Metallkristallen aus dem Dampfstrahle aufgestellt worden ist. Hat doch gerade Volmer in einer seiner Arbeiten[1] selbst die Folgerung gezogen, daß Wachstum und Auflösung einer Kristallfläche nicht unabhängig von ihrer Umgrenzung sein könne. Es heißt a. a. O.: „Es ergibt sich als notwendige Folge, daß Auflösung und Wachstum eines Oberflächenelementes des Kristalls nicht unabhängig sein kann von dem Charakter der umgebenden Flächenelemente. Dieser Befund steht in Widerspruch zu der Annahme einer unter bestimmten Bedingungen konstanten, d. h. nur von der Richtung des Flächenelementes abhängigen Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit. Die auf dieser Hypothese ruhende formale Kristallwachstumstheorie ist daher für kleine Kristalle nicht haltbar."

---

[1] M. Volmer und G. Adhikari, Z. f. Phys. 35. 176. (1925.)

Wenn auch im letzten Satze zunächst eine Einschränkung hinsichtlich der Größe der Kristalle gemacht ist, so sind wir bei Vergleich dieser Folgerungen von M. Volmer mit unseren Ergebnissen doch auf alle Fälle gezwungen, zu prüfen, wie weit sich dessen Anschauungen etwa auf unsere Beobachtungen anwenden lassen. Bekanntlich hatte M. Volmer zunächst[1] in einer Arbeit über Kristallbildung durch gerichteten Dampfstrahl im hohen Vakuum eine Orientierung der entstandenen Kristalle zur Einfallsrichtung der Moleküle beobachtet. Zusammen mit R. Groß[2] wurde diese Beziehung sichergestellt. Es ergab sich für Cadmium (für Zink soll gleiches gelten, ist aber nicht im einzelnen aufgeführt), daß die Kristalle dem ankommenden Molekülstrahl stets die Basisfläche zukehren, und zwar erscheinen bei zur Unterlage streifender Inzidenz des Molekülstrahles Säulen, deren Höhe das Vielfache der Basisfläche ist; bei senkrechter Inzidenz ist die Höhe der Kristalle etwa gleich der Breite der Basis (a. a. O. Fig. 2 und 3). Es wird abgelehnt, daß primär nur Keime von dieser Orientierung entstanden sein könnten, und mit Recht angenommen, daß von den ursprünglich in der ersten Anlage beliebig orientierten Keimen nur solche wachsen, die eine bestimmte Lage zum Strahl haben. Diese ist nach dem oben zitierten geometrischen Befund offenbar so, wie sie auch auf Grund der weiterhin mit Erfolg von R. Groß[3] vertretenen Ansicht über das Zustandekommen einer Keimauslese erwartet werden konnte, nämlich, daß die bevorzugten Kristalle eine Flächennormale, die Richtung günstigster Wachstumsgeschwindigkeit ist, mit der Richtung des Molekülstrahles parallel gestellt haben.

Anders als das obige verständliche und genügend erklärbare Verhalten der Orientierung zum Molekülstrahl war nun das Verhalten beim Quecksilber, wie es M. Volmer

[1] M. Volmer, Zeitschr. f. Phys. 5. 31. (1921.)

[2] R. Groß und M. Volmer, ebenda. 5. 188. (1921.)

[3] R. Groß und H. Möller, Z. f. Phys. **19**. 325. (1923), sowie H. Möller, Dissertation Greifswald 1924.

und J. Estermann[1] beobachtet haben. Es ergaben sich „kleine Kristallflitterchen", „die frei in den Gasraum hineingewachsen sind". Es handelte sich „um außerordentlich dünne hexagonale Blättchen", „deren Dicke höchstens den 10^4. Teil des Durchmessers beträgt". Unter der Annahme, daß in diesem Falle der Molekülstrahl senkrecht zum Blättchen gerichtet gewesen sei, ergibt sich natürlich zunächst ein Widerspruch mit der oben skizzierten Regel für Keimauslese, die bei Cadmium und Zink eingehalten wurde. Die Versuchsbedingungen waren nun aber derartig, daß Volmer und Estermann anscheinend überhaupt keine Orientierung des Molekularstrahles erhalten haben konnten. Dann bereitete aber die Breitenausdehnung der Blättchen, die 1000mal größer ist als die, die sich selbst unter der (wegen eines reflektierten Anteiles nicht ganz zutreffenden) Annahme ergeben würde, daß alle auf die Basis auffallenden Moleküle angelagert werden könnten, erhebliche Schwierigkeiten für eine plausible Erklärung. Es wird nun gefolgert, da ein „Zwischendrängen von Molekülen in fertige Netzebenen" abgelehnt werden darf, daß die einzig mögliche Auffassung die folgende ist: Es wird angenommen, „daß die Moleküle, welche auf die Basisfläche auftreffen und hier nicht angelagert werden können, im Kraftfeld dieser Fläche bleiben und innerhalb der Äquipotentialfläche[2] solange ihre unregelmäßige Wärmebewegung fortsetzen, bis sie entweder 1. wieder verdampfen oder 2. am Rande angelagert werden oder 3. durch Zusammentreffen mit anderen den Keim zu einer neuen Gitterebene bilden". Es wird nun angenommen, daß Fall 2 bei geringer Ausdehnung überwiegen wird, während mit wachsender Ausdehnung der Fläche Fall 1 und 3 stärker hervortreten werden. Daraus ergibt sich konsequenterweise

---

[1] M. Volmer und J. Estermann, Z. f. Phys. 7. 13. (1921.)

[2] Wie bei typisch heteropolaren so werden diese Flächen auch bei homöopolaren Gittern Diskontinuitäten aufweisen, falls wir auch bei letzteren bestimmt lokalisierte abstoßende Kräfte annehmen dürfen. Eine lebhafte, unregelmäßige Wärmebewegung von Molekülen oder Atomen mit freien Weglängen, die denen im Gaszustand vergleichbar sein müßten, scheint in diesem Falle innerhalb der Äquipotentialflächen recht schwer vorstellbar.

die Vorstellung, daß der Vorgang der Molekülabscheidung an Kristallflächen nicht durch entweder Reflektion oder Kondensation allein charakterisiert werden darf, sondern „daß vielmehr dem Eintritt in die feste Phase ein Zwischenzustand voraufgeht, der wohl als identisch mit dem absorbierten Zustand anzusehen ist. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß der Austritt der Moleküle aus der festen Phase ebenfalls unter Vermittlung des absorbieten Zustandes erfolgt."

In einer weiteren Arbeit[1] hat M. Volmer folgende Erklärung für das gerichtete Wachstum von Kristallen im Molekülstrahl gegeben, „um die bisherigen Erörterungen über diesen Gegenstand abzuschließen". „Es stellt sich im Folgenden dar als das Ergebnis einer Keimauswahl, welche im Gebiet kleinerer Dimensionen erfolgt und dem Einfluß der Oberflächenenergie zuzuschreiben ist." „Einigen Atomen gelingt es, sich im adsorbierten Zustand zu kleineren Aggregaten zu vereinigen, die beliebig orientiert sein können, und sich in lebhafter Brown'scher Bewegung befinden. Unter diesen Kriställchen haben diejenigen die günstigsten Wachstumsbedingungen, die vorwiegend die Fläche geringster[2] Wachstumsgeschwindigkeit dem Molekülstrahl zukehren." M. Volmer kehrt also die Regel von der kinematischen Keimauslese durch Bevorzugung der Kriställchen mit der in der Richtung der Stoffzufuhr gelegenen größten Wachstumsgeschwindigkeit trotz seiner eigenen letztere bestätigenden Beobachtung am Cd und Zn zugunsten des Hg ausdrücklich um. Die Ursache für eine Bevorzugung der Kristalle mit den Flächen geringster g.W.G. senkrecht zum Molekülstrahl sucht er in wesentlichen Unterschieden der freien Energie, die zwischen Kristallen dieser Lage und denen senkrecht zu den vorigen infolge viel größerer Oberfläche der letzteren entstehen würden.

Mit Rücksicht darauf, daß die diese Ansicht begründende Entwicklung der Hg-Kristalle der durch Beobachtungen so gut bestätigten Regel von der kinematischen Keimauslese scheinbar widerspricht, ist es sehr schade, daß infolge der von den Verfassern hervorgehobenen Schwierigkeiten der

[1] M. Volmer, Z. f. Physik 9. 193 (1922),

[2] Im Original nicht gesperrt.

direkten mikroskopischen Beobachtung der Wachstumsvorgänge kein klareres Bild von ihren Einzelheiten zu erlangen war. Es muß auffallen, daß zwar die bei den Versuchen gewählte Anordnung nicht in der Weise wie früher bei den Cadmium- und Zinkversuchen eine bestimmte Richtung des Molekülstrahles eindeutig gewährleistet, daß diese aber trotzdem vorhanden gewesen sein kann. Es will scheinen, als ob bei der Anordnung, wie sie a. a. O. p. 14 durch eine Skizze veranschaulicht ist, nicht unbedingt der Molekülstrahl von A, einem auf — 10° gehaltenen kugelförmigen Hg-Gefäß, nach B, einem peripher angebrachten, durch schmelzendes Chloroform auf — 63° gehaltenen Ansatz, auf dem direktesten Wege (diametral) gelangt zu sein brauchte. Denn von B mit — 63° aus wird ein Kältegefälle in das Innere der halb mit Hg gefüllten Kugel bestehen, während an der inneren Seite der Kugeloberfläche nahezu die Temperatur des Bades von — 10° herrschen dürfte. Daher wäre es wohl nicht ganz ausgeschlossen, daß die vorherrschende Richtung bezw. die größte Dichte des Dampfstrahles nicht diametral, sondern tangential zur Hg-Kugel-Oberfläche gewesen wäre[1]. In letzterem Falle wäre allerdings die Entstehung von Blättchen der beschriebenen Art ganz der Regel von der Keimauslese entsprechend, da sie dann ihre Richtung stärksten Wachstums parallel und nicht senkrecht zum Molekülstrahle gehabt hätten.

M. Volmer hat nun weiterhin[2] die Ansicht ausgesprochen, daß die neu auf der wachsenden Kristalloberfläche kondensierten Moleküle sich zunächst in einem beweglichen Zustand befinden und hier gelegentlich zu kleinen, neuen „zweidimensionalen Keimen" zusammentreten, welche dann

---

[1] Es wäre auch möglich, daß bei den von den Verfassern geschilderten lebhaften unregelmäßigen Schwingungen, die die Flitterchen im ersten Stadium geringer Dicke um den Punkt, an dem sie an der Glasfläche haften, ausführen, ein einzelnes Blättchen erst durch die Zusammenlagerung vieler kleinerer entstanden ist und dadurch die anomale Breite herauskommen mußte.

[2] M. Volmer, Z. f. phys Chem **102**. 267 (1922) sowie Z. f. Phys. **9**. 193 (1922).

seitlich die auf der Oberfläche sich bewegenden Moleküle anlagern und dadurch zu vollständigen neuen Netzebenen auswachsen. In der Einleitung (p. 1204) ist in der vorliegenden Arbeit erörtert worden, daß wir uns ebenfalls, wie es Volmer verlangt, das Wachsen einer Kristallfläche als einen diskontinuierlichen Vorgang mit vorherrschender Tangentialgeschwindigkeit und geringerer Normalengeschwindigkeit vorstellen. Die Versuche, die Volmer[1] zum Beweis hierfür heranzieht, zeigen aber deutlich, daß es sich dabei nicht um monomolekulare Schichten handelt, sondern um ganze Netzebenenpakete, die sich fast gleichzeitig nach der Seite ausbreiten. Bei Annahme einer monomolekularen Adsorptionsschicht, wie sie Volmer für seine Vorstellungen fordern muß, würden wir aber derartige Ausbreitungsvorgänge weder durch Interferenzfarben noch durch den von M. Volmer für Metallkristalle geschilderten Eindruck, „als ob über die Oberfläche flüssige Metallschichten fließen“, wahrnehmen können.

Um nun Anomalien wie die, die M. Volmer bei seinen Beobachtungen des Hg-Kristallwachstums aus dem Dampf findet, deuten zu können, wird angenommen, daß die Gleichgewichtseinstellung innerhalb der adsorbierten Schicht „durch direkten Ausgleich (Fließen)“ „und daher sehr schnell erfolgen“ kann (a. a. O. p. 271). Diese Annahme bildet die Grundlage für alle weiteren Vorstellungen, die verlangen, „daß die Einstellung der Dichteverteilung in der Schicht schnell gegenüber dem Gitteraufbau erfolgt, und infolgedessen sich auch um den ganzen Kristall einstellt, wenn die absoluten Werte nicht dem Gleichgewichtszustand entsprechen, d. h. wenn der Dampf weit übersättigt ist“.

Zum Beweise dieser Vorstellungen wurden die experimentellen Untersuchungen von M. Volmer und G. Adhikari (l. c.) angestellt. Es wird gezeigt, daß beim Wachstum von Benzophenon aus der ein wenig unterkühlten Schmelze einige der gebildeten Nadeln über die Grenzen der Schmelze hinaus und eine Strecke frei weiterwachsen. Es fragt sich, wie die zum Wachstum notwendige Materie auf die freie Spitze ge-

---

[1] Z. f. phys. Chem. **102**. 269.

langt. Es wird gefolgert: „Die aus der Schmelze herausschießende Spitze muß von einer unsichtbaren Adsorptionsschicht umgeben sein, in der die Moleküle von der Schmelze bis zur Spitze hingleiten und dort zum Aufbau der heranwachsenden Nadel verwendet werden.“ Die Länge der herausragenden Spitzen ist übrigens von der Größenordnung $1{,}10^{-1}$ mm. Es könnte sich aber bei dieser „Adsorptionsschicht“ ebensogut an Stelle der monomolekularen, an die die Verfasser denken, auch um ein unterhalb der mikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze bleibendes (also etwa $1{,}10^{-4}$ mm dickes) Häutchen der Schmelze handeln, wie es bei der guten Benetzbarkeit vom Kristall durch die Schmelze infolge kapillarer Kräfte wohl angenommen werden darf. Ein strenger Beweis für die Volmer'sche Ansicht könnte durch diese Versuche also wohl dann erst als erbracht angesehen werden, wenn dieser Einwand experimentell zu entkräften ist.

Ferner wird in der gleichen Arbeit der von M. Volmer erstrebte Beweis für die Richtigkeit der Annahme einer den ganzen Kristall umziehenden Adsorptionsschicht und der Wärmebewegung in ihr noch auf andere Weise zu erbringen versucht. Entsprechend den sehr interessanten Ergebnissen einer Arbeit von M. Volmer und P. Mahnert[1] über die Auflösung fester Körper in Flüssigkeitsoberflächen wird der Versuch gemacht, eine Benzophenonnadel auf einer Fläche durch bloße Berührung mit Quecksilbertropfen abzubauen. Dabei kommt es darauf an, daß das abtropfende Quecksilber nie die ganze beobachtete Fläche bestreicht. Trotz der etwas schwierigen Ausführung dieser Bedingungen mag dies einwandfrei erreicht worden sein. Dabei zeigt sich, daß die Fläche auch an den Stellen, die nicht mit Quecksilber in Berührung gekommen sein konnten, in einem Maße abgenommen hat, wie es sich durch die reine Verdampfungsgeschwindigkeit nicht hätte ergeben dürfen. Diese Beobachtung kann aber höchstens beweisen, daß innerhalb der Oberflächenadsorptionsschicht der betreffenden Fläche der von Volmer geforderte Ausgleich möglich gewesen ist. Der Nachweis

---

[1] M. Volmer und P. Mahnert, Z. f. phys. Chem. **115**. 239. (1925.)

eines Ausgleiches in einer solchen Schicht um den ganzen Kristall herum ist aber damit noch nicht erbracht. Die benachbarten Flächen zeigen auch, soweit aus den Abbildungen zu ersehen ist, keine Abnahme der durch sie begrenzten Kristallsubstanz. Auch eine weitere Arbeit[1] kann nur die Tatsache der Diffusion in Adsorptionsschichten beweisen, und an dieser darf auch auf Grund anderer hier nicht erwähnter Arbeiten von M. Volmer und seinen Schülern nicht gezweifelt werden.

Stellen wir uns aber trotzdem den Vorgang des Aufbaues der Hg-Kristalle so vor, wie es von M. Volmer auf Grund seiner Überlegungen geschehen ist, so soll also der Stofftransport bis zum Rande durch eine sehr rasche Art von Diffusion auf der Oberflächenschicht erfolgen. Um den seitlichen Weiterbau der Basisflächen und nicht ihren normalen Aufbau zu erklären, müssen also die seitlich nach dem Orte des Verbrauchs diffundierenden Molekeln scharf rechtwinklig um die Ecke transportiert werden, und zwar mit einer Geschwindigkeit, die der der Moleküle im Dampfstrahl ziemlich gleichkommen müßte. Dabei haben wir gar nicht berücksichtigt, daß bei dem Seitwärtsgleiten in der Adsorptionsschicht keinerlei Störungen in dem vollkommen glatten und lückenlosen Aufbau der Netzebene, auf der sie entlang gleiten, vorhanden sein dürfen. Denn sonst müßten Zusammenstöße eintreten, die zur Anlagerung auf die Fläche und nicht zum Seitwärtstransport führen. Solche ideale Netzebenen dürften aber, selbst wenn sie beim Quecksilber aufgetreten sein sollten, bei anderen kristallisierenden Substanzen genau so wenig den Normalfall des Wachstums darstellen, wie sie auch bei Cadmium entsprechend den von Volmer gegebenen Abbildungen nicht aufgetreten sind.

Selbst wenn wir aber unter Annahme der Richtigkeit der Volmer'schen Vorstellungen zur Erklärung unserer Beobachtungen an die Möglichkeit eines Stofftransportes in einer adsorbierten Na Cl-Schicht von den langsamsten Flächen zu den schnellsten denken wollten, so würden sich dem folgende Schwierigkeiten in den Weg stellen. Einmal sind unsere

---

[1] M. Volmer und G. Adhikari, Z. f. phys. Chem. **119**. 46. (1926.)

Kristalle von einer Größe, bei der M. Volmer selbst nicht die Wahrscheinlichkeit eines restlosen Transportes nach den schnellen Seitenflächen annimmt. Ein restloser Transport müßte aber ja in allen den Fällen angenommen werden, bei denen wir z. B. für {100} des Na Cl Werte erhalten haben, die ähnlich oder gleich Null waren. Ferner liegen die Verhältnisse für die Annahme einer Adsorptionsschicht im Volmer'schen Sinne schon deswegen ungünstig, weil wir es ja mit Wachstum aus einer übersättigten Lösung, nicht aber aus Dampf oder allenfalls Schmelze zu tun haben. Die Anwesenheit des H_2O dürfte allein schon die Vorstellung einer Adsorptionsschicht mit freier Ausgleichsmöglichkeit von Na^+ und Cl^- um den ganzen Flächenkomplex eines Kristallpolyeders herum ausschließen. Wenn schließlich die H_2O-Dipole hieran aber überhaupt nicht hindern sollten, so müßten wir deswegen diese Vorstellungen aufgeben, weil wir mit Ausnahme etwa der gleichionig besetzten {111}-Ebenen des Na Cl nicht gut annehmen können, daß eine in isotroper Wärmebewegung befindliche Anzahl von Na^+ und Cl^- einerseits auf z. B. einer {100}-Ebene des Na Cl-Kristalles adsorbiert, andererseits ohne Rücksicht auf den Ladungssinn der Ionen der Unterlage in beliebiger und sehr schneller Bewegung über die schachbrettartige Verteilung von Na^+ und Cl^- hinweggleiten könnte. Dies müßte allenfalls noch auf den diagonalen Richtungen erfolgen können; aber nach den schnellen {210}-Flächen zu müßten die adsorbierten Ionen mindestens teilweise Zickzackbewegungen ausführen. Dabei würden sie aber doch wohl durch Zusammenstoß viel eher zum Aufbau einer neuen Netzebene {100} herangezogen werden, ehe sie zum Rande nach den Nachbarflächen gelangten. Es ist schließlich wohl überhaupt nicht denkbar, daß zwischen den Kräften, die eine „Adsorption" bewirken, und denen, die den „Aufbau des Gitters" selbst besorgen, ein derartiger Unterschied besteht, wie ihn die Vorstellungen von M. Volmer verlangen würden. Dies kann nun nicht etwa nur für typisch heteropolare Gitter eingewendet werden, sondern gilt für andere Arten von Kristallgittern in ganz gleicher Weise, besonders aber wohl für Metalle. Denn diese weisen durch ihre außerordentlich leicht erfolgende spontane Keimbildung sowie ihre sehr hohen linearen Kri-

stallisationsgeschwindigkeiten offenbar darauf hin, daß die Affinitäten zwischen ihrem Gitter und der isotropen Phase sicher nicht kleiner, eher größer als bei typisch heteropolaren Stoffen sind. Die Vorstellung Volmers von einer „Adsorptionsschicht" begegnet daher auch bei Metallen der gleichen Schwierigkeit wie bei den letzteren.

Aus diesen Gründen dürfen wir von einer Anwendung der M. Volmer'schen Anschauungen zur Erklärung der Abhängigkeit der Verschiebungswirkungen einer Fläche von ihrer Umgrenzung absehen. Wir wollen uns im folgenden nach einer anderen Möglichkeit umsehen, ohne zu erörtern, wie weit ein Teil der Volmer'schen Beobachtungen eine Erklärung in gleicher Weise finden könnte.

b) Grenzschichtkonzentration und Reaktionswahrscheinlichkeit an Kanten als Ursache.

Wir betrachten im folgenden die Umstände, wie sie beim Wachstum von Konvexkörpern zu der beobachteten Abhängigkeit der g.V.G. von der Umgrenzung führen können. Eine analoge Änderung der g.V.G. wird bei der Auflösung wenigstens von Konkavkörpern wahrscheinlich ebenfalls eintreten. Doch liegen hierüber ja noch gar keine Messungsergebnisse vor, so daß wir uns an die Verhältnisse beim Wachstum halten müssen. Hierbei weicht die Konzentration C_1^{hkl} der Grenzschicht zwischen Kristallfläche {h k l} und Lösung von der allgemeinen Konzentration C_2 des Wachstumsraumes wie auch von der Sättigungskonzentration C_0 mehr oder minder ab, so daß: $C_2 > C_1^{hkl} > C_0$. Da nun $C_1^{h_1 k_1 l_1} > C_1^{h_2 k_2 l_2}$, wenn $v_{h_1 k_1 l_1} < v_{h_2 k_2 l_2}$, so erhalten wir in der Nähe der Schnittkante von $h_1 k_1 l_1$ und $h_2 k_2 l_2$ folgende Diffusionsverhältnisse. Die Dicke s der scheinbaren Schicht, in der Stofftransport nur durch die Diffusion erfolgt, ist nach unseren weiter oben (p. 1265) darüber festgelegten Vorstellungen für alle Flächenarten gleich groß. Sie sei in Fig. 6 als zur Kristalloberfläche parallele Grenze der Außenkonzentration C_2 eingezeichnet. In der Nähe des Überganges von einer Flächenneigung zur anderen werden an der Kante besondere hydrodynamische Umstände herrschen, die nicht einfach zu übersehen sind. Wir wollen der Einfachheit halber dort eine kontinuierliche

Krümmung dieser „scheinbaren Grenze“ annehmen. Ihre Form ist für das Weitere ohne Belang. Da wir nun erkannt haben, daß $C_1^{h_1 k_1 l_1} > C_1^{h_2 k_2 l_2}$, so ist natürlich an der Kante ein Diffusionsgefälle in Richtung der eingezeichneten Pfeile vorhanden. Man sieht daraus, daß mindestens in einer Reichweite von der Kante her, die der scheinbaren Schichtdicke s entspricht, an die Fläche $h_1 k_1 l_1$ nicht die Konzentration $C_1^{h_1 k_1 l_1}$ grenzt, sondern die variable, kontinuierlich von $C_1^{h_1 k_1 l_1}$ zu $C_1^{h_2 k_2 l_2}$ abfallende Konzentration $C_1{}^{r^{1,2}}$, wo $r_{1,2}$ das Randgebiet der langsamen Fläche $h_1 k_1 l_1$ an der Kante der Flächen $h_1 k_1 l_1$ und $h_2 k_2 l_2$ symbolisch darstellen soll.

Es erhebt sich die Frage, wie weit die Wirkung dieser seitlichen Diffusion reicht, d. h. wie weit die variable Rand-

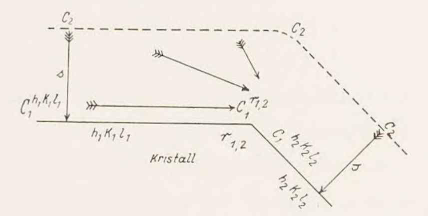


Fig. 6.

konzentration $C_1{}^{r^{1,2}}$ bezw. wie weit die normale Grenzschichtkonzentration $C_1^{h_1 k_1 l_1}$ für die V.W. der Fläche $h_1 k_1 l_1$ in Betracht zu ziehen ist. Wäre die Grenzschichtlösung wirklich in absoluter Ruhe, so müßte sich das Diffusionsgefälle $C_1^{h_1 k_1 l_1}$ zu $C_2^{h_2 k_2 l_2}$ von der Mitte der Fläche bis nach dem Rande erstrecken. Da wir aber eine gewisse, wenn auch langsame Flüssigkeitsbewegung annehmen müssen, wird in einer Entfernung vom Rande, die a . s betragen möge, die Flüssigkeitsbewegung die Konzentration $C_1^{h_1 k_1 l_1}$ konstant halten. Dies wird in den Flüssigkeitsschichten über der Fläche $h_1 k_1 l_1$ mit der mit dem Abstand von der Oberfläche (entsprechend Fig. 4, p. 1266) lebhafter werdenden Flüssigkeitsbewegung nur noch rascher eintreten als in der unmittelbaren Nähe der Oberfläche. Die verschiedenen Pfeile, die in Fig. 6 die Richtung des Diffusionsgefälles an der Kante darstellen, sollen durch die verschiedene Länge dies schematisch andeuten. Diese Strecken

a . s mögen die Dimensionen von s schätzungsweise in der Größenordnung von a = 10 übertreffen.

Zu einer weiteren Ausdehnung der Konzentrationsunterschiede an der Kante werden wir uns aber aus folgendem Grunde nicht verstehen können. Wir müssen ja daran denken, daß der Vorgang der Flächenverschiebung nicht gleichmäßig erfolgt, sondern fast rhythmisch wechselnd einmal vorwiegend als Flächenausbreitung, wobei die Übersättigung $C_1^{h_1 k_1 l_1}$ weitgehend verbraucht wird, dann wieder vorwiegend als Anlagerung in der Normalenrichtung, wenn es sich darum handelt, auf die fertige Netzebene die ersten Ionen a u f zubauen. Ehe es zu diesem Vorgang mit seiner schwachen Affinität kommt, wird die Übersättigung $C_1^{h_1 k_1 l_1}$ sich wieder um einen gewissen Betrag aufgeladen haben. Durch solche mit dem Wachstumsvorgang selbst zusammenhängenden zeitlichen Unterschiede von $C_1^{h_1 k_1 l_1}$ wird dem Einstellen eines stationären Diffusionsgefälles von der Mitte bis zum Rande nach der schneller wachsenden Fläche $h_2 k_2 l_2$ wohl noch wirksamer entgegengearbeitet als durch die Flüssigkeitsbewegung.

Wir kommen so auf alle Fälle zu dem Schluß, daß über dem unmittelbaren Randgebiet $r_{1,2}$, eine Grenzschichtkonzentration wirksam ist, die unmittelbar an der Kante nur den niedrigeren Wert $C_1^{h_2 k_2 l_2}$ hat und nach der Mitte der Fläche $h_1 k_1 l_1$ verhältnismäßig schnell auf den normalen Mittelwert $C_1^{h_1 k_1 l_1}$ ansteigt [1]. Diese Konzentrationsunterschiede könnten aber lediglich bewirken, falls wir nicht noch andere Gründe für die Abhängigkeit der g.V.G. von der Umgrenzung finden, daß ein schmaler Rand der langsamen Fläche langsamer wächst als die inneren Teile der Hauptfläche. Es würde sich daher eine vielleicht kaum merkliche vizinale Neigung entwickeln, die lediglich an der Kante auftreten dürfte. Ein Einfluß auf das Wachstum der gesamten Fläche muß daher m i n d e s t e n s n o c h e i n e w e i t e r e U r s a c h e h a b e n. Wir können hier an die Bemerkung auf p. 1253 anknüpfen, nach der es als sicher gelten muß, daß die

[1] Es sei an dieser Stelle gestattet, darauf hinzuweisen, daß unsere Überlegungen zu einer ganz anderen Vorstellung geführt haben als der von G. F r i e d e l, l. c. 48. p. 34, als „Kanten"- bezw. „Winkelwirkung" bezeichneten.

Energieanteile Φ''' für die Auflagerung auf eine fertige Netzebene, also in Stellung I, wie wir dies genannt hatten, für den Rand einer Fläche einen nicht unwesentlich höheren Wert besitzen[1].

Betrachten wir unter diesen Umständen das Wachstum z. B. einer Würfelfläche von Na Cl, und zwar an einem W.K., der nur aus {100} besteht. Es sei soeben eine Netzebene gerade fertiggestellt worden und die Grenzschichtübersättigung C_1^{100} dadurch auf ihren minimalen Wert gesunken. Infolge der Diffusionswirkung wird dann C_1^{100} zuerst für den Rand diejenige Höhe erlangen, die notwendig ist, um eine dauernde Auflagerung von Ionen in Stellung I_r wahrscheinlich zu machen. Hierdurch wird es sich ergeben, daß die tangentiale Ausbreitung von den Kanten nach der Mitte zu verläuft. Die g.V.G. ist also in diesem Falle im wesentlichen durch das Erreichen des „Schwellenwertes“ für Stellung I_r bedingt.

Haben wir dagegen {100}-Flächen in Kombination mit {111} und {210}, so wird es eintreten müssen, daß diese Randwerte Φ''' für $r_{100,\,111}$ und $r_{100,\,210}$ nicht in Wirksamkeit treten können. Denn dort herrscht ja die Übersättigung C_1^{111} und C_1^{210}, so daß sie überhaupt nicht oder nicht im vollen Umfange an der ersten Anlage der neuen Netzebene {100} mitwirken können. Die {100}-Ebene wird jetzt notwendigerweise von statistisch wahllos verteilten Punkten des inneren Flächengebietes her ihren Aufbau beginnen müssen. Ist aber {210} erst verschwunden, so ergeben sich alsbald kurze Strecken von {100}-Kanten an der Kombination {100} + {111}, so daß ein mit deren Verlängerung ständig wachsender Anteil der Ionenanlagerung in Stellung I_r und damit ein größeres v_{100} sich ergeben muß.

Statistisch werden gerade die hier vorliegenden Verhältnisse der funktionalen Abhängigkeit des Wertes $W^{C_1}_{k\,h\,l}$ besonders schwierig zu behandeln sein. Denn es wird sich zeigen lassen, daß mit abnehmender Größe der schnelleren Nachbar-

---

[1] Vgl. W. Kossel, a. a. O. p. 143. Soviel mir bekannt ist, läßt Herr Prof. Kossel durch einen unserer gemeinsamen Schüler, Herrn Dr. Sörensen, genauere Rechnungen in dieser Hinsicht durchführen.

fläche die Übersättigung $C_1^{h_2 k_2 l_2}$ zu immer höheren Werten ansteigt. Wir hatten ja oben bereits diese Übersättigung der Grenzschicht nur als einen Mittelwert zwischen den rhythmisch wechselnden Minimal- und Maximalbeträgen für vorherrschende Tangential- und Normalenanlagerung auffassen müssen. Wird nun die Gesamtmenge, die bei dem den Mittelwert stark nach dem Minimum zu drückenden Vorgang der Tangentialausbreitung gebraucht wird, mit der kinematisch bedingten Verkleinerung der Fläche geringer, so hebt sich der Betrag des Mittelwertes $C_1^{h_2 k_2 l_2}$. Daher wird auch die langsame Nachbarfläche $h_1 k_1 l_1$ in steigendem Maße ihren Aufbau unter Mitwirkung eines Anteiles der Auflagerung von Ionen in Stellung I_r bewerkstelligen können, sobald eben durch das fortschreitende Wachstum das Gebiet schnellerer Nachbarflächen sich in entsprechendem Maße verkleinert.

In dieser hier nur skizzierten Weise können wir uns also ableiten, daß die g.V.G. der langsameren Flächen von Art und Größe der sie begrenzenden Flächenarten abhängen, ohne daß irgendwelcher Stofftransport von den Mitten der langsamen Flächen nach denen der schnellen hin erfolgt, wenn wir von dem geringen Diffusionsbetrag am Rande absehen. Die Werte der g.V.G. können daher nicht konstant sein, sondern werden sich kontinuierlich mit der allmählichen Änderung der Umgrenzung nach höheren Werten verschieben. Ob auch an einer einfachen Form {h k l} bei konstanter Übersättigung infolge immer weiterer Ausdehnung ihrer Flächen ebenfalls eine Änderung eintritt, läßt sich aus den experimentellen Ergebnissen noch nicht ganz übersehen. Es könnte sich hierbei aber allenfalls um eine Verkleinerung der g.V.G. mit zunehmender Flächengröße handeln. Da sich bei zu großen Flächen aber eine Neigung zur Vizinalen- und Stufenbildung fast ausnahmslos beobachten läßt, berühren wir damit gleichzeitig Fragen, die erst im nächsten Abschnitt behandelt werden sollen.

Es sei hier zum Schluß nur kurz angedeutet, daß die Anomalien des Ausheilens der „Zwischengebiete“ beim Konvexkugel-, sowie der Hauptflächen beim Konkavhalbkugelwachs-

tum mit der besonders starken Randwirkung der einspringenden Winkel zusammenhängen. Diese Umstände, die ja auch auf bekannte Erscheinungen bei einspringenden Winkeln von Zwillingskristallen ein recht helles Licht werfen, sollen ja, wie oben bereits einmal angemerkt wurde, durch besonders einfache Versuche zurzeit noch aufgeklärt werden.

2. Vizinalen und Bezugsflächen der geometrischen Verschiebungsgeschwindigkeiten.

Wir sind wiederholt von unserer in der Einleitung (p. 1205) bereits referierten Ansicht ausgegangen, daß die Beschränkung der an einem kugeligen Wachstumskörper realisierbaren Flächen auf eine verhältnismäßig geringe Auswahl mit den einfachsten Indizes durch die Notwendigkeit bedingt ist, daß die Normalengeschwindigkeit kleiner als die Geschwindigkeit der tangentialen Ausbreitung sein müsse. Ergänzt wird diese Bedingung in allen oben erörterten speziellen Fällen, die als molekulardisperse Phasen möglich sind, durch die weitere Notwendigkeit, daß Netzebenen mit Gitterdistanzen, die so groß sind, daß sich zwischen ihnen die Teilchen der molekulardispersen Phase ungehindert bewegen können, eine Unmöglichkeit sein müssen. Denn die Energieanteile, die die tangentiale Ausbreitung durch Anlagerung in Stellungen II und III bewirken, können unter diesen Umständen nicht oder nicht voll zur Auswirkung gelangen.

Diese Vorstellungen sind durchaus mit dem Experiment an Kugeln im Einklang. Einwände, daß z. B. am Na Cl nicht alle an natürlichem Material beobachteten Flächenarten beim Kugelversuch beobachtet worden sind, können durch den Hinweis entkräftet werden, daß es sich in allen Fällen, die aus der Literatur in dieser Hinsicht bekannt geworden sind, um Wachstum nicht aus reinen Lösungen, sondern aus solchen mit den verschiedensten Lösungsgenossen gehandelt hat. Daß aber unter solchen Umständen ganz andere Flächen sich realisieren lassen können, ist oben an entsprechender Stelle besprochen worden. Wir kommen also zu der Ansicht, daß es unmöglich ist, eine Bezugsfläche der geometrischen Verschiebungs-

geschwindigkeiten für alle Vektoren aufzustellen, weil nur ganz wenige aus physikalisch-chemischen Gründen tatsächlich realisierbar sind.

Dem scheinen die Vizinalen und gerundeten Wachstumsformen zu widersprechen. Sie sind ja in der Tat von R. Groß[1] von seinem Standpunkte aus ganz mit Recht zum Beweis für die Richtigkeit seiner Annahme einer geschlossenen Bezugsfläche herangezogen worden. Demgegenüber soll im folgenden gezeigt werden, ohne uns, dem Zweck der vorliegenden Arbeit entsprechend, allzusehr in eine Reihe sehr interessanter Einzelfragen einzulassen, daß diese Vizinalen sich großenteils zwangsläufig auf Grund unserer Anschauungen von dem Verhältnis von tangentialer Ausbreitung einer Fläche (v_t) und Anlagerung in der Normalenrichtung (v_n) ergeben.

Bereits in der ersten Anlage der Flächen beim Kugelwachstumsversuch zeigt sich (vgl. Bild 4 Taf. XXXII u. 7, Taf. XXXIII) wie z. B. bei Na Cl die [100]-Richtung, bei Alaunen die [110]-Richtung durch die sich entwickelnden Zonen besonders bevorzugt ist. Nach den Vorstellungen, die wir uns in Abschnitt II. B. a. gemacht haben, ist die Bevorzugung der „geraden Ionenkette“ [100] bei Na Cl leicht zu begreifen. Wir dürfen sie sicher bereits so weit verallgemeinern, daß wir für die Alaune die [110]-Richtung als die bevorzugteste Aneinanderreihung von Ionen annehmen. Bildet sich z. B. {100} des Na Cl oder {111} der Alaune als Endkörper aus, so ist diese Bevorzugung der [100]- bezw. [110]-Richtungen noch immer zu erkennen, indem sich vizinale Pyramidenwürfel {k h 0} bezw. Triakisoktaeder {h h k} insbesondere bei höheren Übersättigungen beobachten lassen. Offensichtlich bedeutet dies, daß die Ausbreitung der Flächen selbst, wie wir oben bereits einmal hervorgehoben haben, ein anisotroper Vorgang ist, und daß das Verhältnis $\frac{v_n}{v_t}$ nur bei geringen Übersättigungen einen so kleinen Wert hat, daß die Flächenausbreitung praktisch beendet ist, ehe die Neuanlage der nächsten Netzebene beginnt. Ist mit steigender

[1] Z. B. bei R. Groß und H. Möller, N. Jb. f. Min. Abt. A. Beil.-Bd. LIII, 95 (1926).

Übersättigung die immer größer werdende Wahrscheinlichkeit gegeben, daß auf einer sich soeben noch ausbreitenden Netzebene etwa in der Mitte bereits eine neue zu bilden beginnt, so wird es lediglich auf die Größe dieses Verhältnisses $\frac{v_n}{v_t}$ ankommen, wie steil die dadurch gebildeten Treppenstufen atomistischer Dimensionen werden. In der Tat wird es so bei vielen Flächen, besonders den langsamen der Endkörper, eintreten (ganz entsprechend den im ersten Teil zitierten Beobachtungen von Butzlaff am {111} des K Al-Alaunes), daß die vizinalen Neigungen mit steigender Übersättigung zunehmen[1]. Die Ansicht von A. Johnsen[2], daß Vizinalflächen (am Endkörper des Wachstums) vielfach die Regel sein müssen, sobald wir nicht ganz in der Nähe des Gleichgewichtszustandes arbeiten, findet hierin für gewisse Flächenarten eine Bestätigung.

Es handelt sich bei diesen Vizinalen aber eben nicht um Flächen, die einer echten Netzebene entsprechen und die auf Grund der gittergeometrischen Verhältnisse in der ihrer sehr wechselnden Neigung entsprechenden Normalenrichtung „n" und durch tangentiale Ausbreitung senkrecht zu „n" zustande gekommen sind. Sie sind vielmehr entstanden aus den energetischen Komponenten senkrecht und parallel zu derjenigen einfachen Netzebene, zu der sie vizinal sind[3]. Wir dürfen die scheinbaren g.V.G. solcher

[1] Es müßte lehrreich sein, experimentell festzustellen, in welchem Maße sich diese, das Verhältnis $\frac{v_n}{v_t}$ charakterisierenden Neigungen bei gleicher wirksamer Übersättigung aber verschiedener absoluter Flächengröße ändern.

[2] A. Johnsen, Wachstum und Auflösung der Kristalle. l. c. p. 25.

[3] Wenn wir auch in Gegensatz zu J. Beckenkamp wie früher (Z. f. Krist. **61**. 223) nochmals ausdrücklichst betonen wollen, wie bestimmend für die g. V. G. die Anlagerung in Stellung I, d. h. die normal zur Fläche wirkende Komponente, sein muß, so müssen wir doch auf die von J. Beckenkamp (Z. f. Krist. **19**. 241 sowie **36**. 111) über die Entstehung von Vizinalflächen ausgesprochenen Ansichten hinweisen, die in manchen Punkten mit unseren heutigen Vorstellungen gemeinsame Züge aufweisen, soweit sie sich von Spekulationen über die Ursachen fernhalten. J. Beckenkamp ist nur nicht zu der richtigen Verknüpfung

Vizinalen daher auch nicht mit denen der Stammflächen vereinigen und einen kontinuierlichen Verlauf der Bezugsfläche hieraus konstruieren, auch nicht nur für die unmittelbare Neigungsumgebung des Vektors senkrecht zu der betreffenden einfachsten Netzebene.

Auf die interessante Beobachtung der verschiedenen Neigungen, die die Vizinalen auf {100} bei Na Cl in reiner, auf {111} in harnstoffhaltiger Lösung, sowie auf {111} der Alaune (vergl. für K Cr-Alaun Fig. 7 Taf. XXXIII) annehmen, wenn die Umgrenzung durch schnelle Flächen verschiedenartig ist, soll hier nur kurz hingewiesen werden. Sie beweist deutlich die Richtigkeit unserer im vorigen Abschnitt geäußerten Vorstellungen von der Wirkungsweise der Umgrenzungen und wäre nach M. Volmer überhaupt nicht zu verstehen. Auch die Beobachtung von A. Neuhaus, daß die Fläche {210} sich gewissermaßen als einseitige Vizinale entwickelt, wenn sie einerseits von dem langsamen {100}, andererseits von dem schnellen {110} begrenzt wird, ist nur in dem im vorigen Abschnitt erörterten Sinne zu verstehen. An der Kante mit {100} ist {210} ungehindert an der Entfaltung seines Wertes Φ'''_r, während an der Kante nach dem schnelleren {110} gerade dieser Wert nicht zur Mitwirkung kommen kann, weil dort die randlichen Diffusionsverhältnisse zugunsten des {110} wirken müssen.

Eine solche Fehlorientierung der Flächenanlage, wie sie bei {210} des Na Cl nachzuweisen ist, würde sich in analogen Fällen bei Flächen {h k l} von nicht regulären Kristallen nicht ohne weiteres feststellen lassen. Ein gesteigertes Interesse wird daher bei fortschreitender Erkenntnis des Kristallwachstums zunächst allen Einzelheiten der früher meist nur beschreibend behandelten Oberflächenbeschaffenheit von natürlichen und künstlichen Kristallen wieder zugewendet werden müssen. Auch die Goniometrie wird wieder mehr zu ihrem Rechte kommen, indem wir nicht auf die besten „Mittelwerte von Fundamentalwinkeln“ unser Augenmerk richten, sondern auf die seit langem bereits beobachteten Gesetzmäßigkeiten der Abweichung gewisser Flächenneigungen von der aus

der beiden Komponenten des Flächenwachstums gelangt. Er nimmt außerdem ähnlich wie G. Wulff als Ursache der Vizinalen „Kräfte der Konzentrationsströme“ an, die wir ganz ablehnen müssen.

den „Fundamentalwinkeln“ sich ergebenden Lage. Wir haben ja gesehen, wie die Umgrenzung der Fläche von schnelleren Nachbarn einerseits, langsameren andererseits hierbei Fehlorientierungen schaffen kann, die bei einiger Aufmerksamkeit aus goniometrischen Daten erschlossen werden können, wenn sie sich äußerlich auch nicht direkt als solche „einseitige Vizinalflächen“ zu erkennen geben. Vorarbeiten hierzu sind, soviel ich sehen konnte, auch hier von J. Beckenkamp[1] bereits unternommen worden.

3. Zur Konstitution von Mischkristallen.

Von allen Einzelfaktoren, die den Wachstumsvorgang beeinflussen können, haben wir die besonderen Umstände der Mischkristallbildung bei Vorhandensein einer geeigneten molekulardispersen Phase bei der Besprechung in Abschnitt II. C bisher vernachlässigt. Betrachten wir nun die Daten, die sich selbst bei den nur qualitativen Messungen der g.V.G. der in reinen Lösungen realisierbaren Flächen von K Al-, K Cr- und NH_4 Al-Alaunen ergeben haben, so zeigen sich so typische Unterschiede, daß wir uns fragen müssen, wie sich diese wohl auswirken werden, falls wir aus gemischten Lösungen dieser Komponenten Mischkristalle wachsen lassen würden. Beim Kugelwachstumsversuch würden sich offenbar die Verhältnisse deswegen nicht leicht überblicken lassen, weil wir das Maß der Abänderung der relativen und absoluten g. V. G. durch die Anwesenheit der isomorphen Komponente nicht abzuschätzen vermögen. Versuchsdaten liegen aber bisher hierüber noch nicht vor. Dagegen läßt sich für das Wachstum von reinen {111} als Endkörpern eine Überlegung anstellen, die geeignet erscheint, ältere Beobachtungen vollkommen zu erklären.

Wir wollen als Beispiel annehmen, wir hätten als Ausgangslösung eine 1 : 1-Mischung von K Al- und K Cr-Alaun. Da nicht bekannt ist, ob die Diffusionskoeffizienten dieser beiden Salze verschieden sind oder nicht, wollen wir unsere Überlegungen ganz ohne Rücksicht auf etwaige Verschiedenheiten der Diffusionsgeschwindigkeit $\frac{D}{s}$ anstellen. Wenn wir nun zunächst bereits ein Oktaeder als Wachstumskörper als gegeben annehmen, das in der Zusammensetzung bereits voll-

[1] J. Beckenkamp, Z. f. Krist. 19. 241.

kommen dem mit der Ausgangslösung im Gleichgewicht befindlichen Mischungsverhältnis entspricht, so wird an der Grenzschicht im ersten Augenblick die Konzentration von Al^{3+} und Cr^{3+} gleich groß sein. Da aber aus den verschiedenen Löslichkeiten wie aus deren verschiedenen Temperaturkoeffizienten hervorgeht, daß Al^{3+} und Cr^{3+} in der Lösung sich nicht gleichartig verhalten, so wird, selbst wenn von den Gitterkräften aus ein Unterschied der beiden Kationen nicht so stark ins Gewicht fallen sollte, bestimmt die Affinität A_{C_1} für die Anlagerung von Cr^{3+} eine ganz andere sein als für die Anlagerung von Al^{3+}. Wir wollen annehmen, daß zwischen Al^{3+} und Kristall die Affinität größer sei als für Cr^{3+}. Dann muß sich in der Grenzschicht durch vorherrschende Anlagerung von Al allmählich das Verhältnis $Al^{3+} : Cr^{3+}$ wie $1 : x$ einstellen, wo $x > 1$. Hierdurch wird aber zwangsläufig eine stärkere Anlagerung von Cr bedingt werden. Dennoch können wir, wenn wir die folgenden Umstände nicht berücksichtigen, nach einiger Zeit einen „stationären Zustand" annehmen, so daß Al^{3+} stärker zudiffundiert, weil es ja stärker verbraucht wird, und im Mischkristall das Verhältnis $Al^{3+}:Cr^{3+} = m : n$ entsteht, das mit dem Verhältnis $Al^{3+}:Cr^{3+} = 1:1$ in der Lösung im Gleichgewicht ist.

Wir haben aber dabei den Vorgang des Wachstums der Fläche ganz isotrop aufgefaßt und nicht bedacht, daß zu Zeiten vorherrschender tangentialer Ausbreitung mehr Stoff verbraucht wird als zu Zeiten des Normalenwachstums bei Anlage einer neuen Netzebene. Daher wird, wenn z. B. die erste Netzebene sich vorherrschend unter Einbau von Al^{3+} entwickelt hat, die Grenzschicht an Cr^{3+} soviel reicher geworden sein, daß dessen Affinität zum Gitter bei dieser zweiten oder schließlich bei einer weiteren Netzebene soviel größer geworden ist, daß eine stärkere Mitbeteiligung des Cr^{3+} am Aufbau eintritt. Es wird hierdurch die Konzentration an Cr^{3+} in der Grenzschicht aber soweit heruntergesetzt, daß bei den folgenden Netzebenen Al^{3+}, dessen Konzentration inzwischen ja wieder relativ ansteigen konnte, das bevorzugtere Ion sein wird. Es läßt sich leicht denken, daß diese Unterschiede sich niemals ausgleichen können, weil ja im Wesen des abwechselnden Ausbreitungs- und des darauf folgenden Auflagerungsvorganges dieser Rhythmus begründet ist.

Wir würden daher auf diese Weise nicht im wahllos statistischen Mittel einen Gehalt von Al^{3+} : Cr^{3+} wie m : n im Mischkristall erhalten, sondern wir hätten Netzebenen, die im rhythmischen Wechsel (die Periode kann sich über zwei oder auch wesentlich mehr Netzebenen erstrecken) verschiedene Verhältnisse Al : Cr $= m_1 : n_1 \gtrless m_2 : n_2$ aufweisen müssen. Natürlich soll innerhalb der Netzebenen selbst das Verhältnis $m_1 : n_1$ bezw. $m_2 : n_2$ durch wahllos statistische Verteilung hervorgerufen sein. Es sei schließlich bemerkt, daß die sicherlich vorhandene Verschiedenheit der Diffusionskoeffizienten die Wirkung der geschilderten Umstände nur noch verstärken müßte.

Diese Auffassung würde also der alten Lehre von dem feinlamellaren Schichtenbau der Mischkristalle einen neuen Gehalt geben. Die alten Beobachtungen von der in gesetzmäßigem Zusammenhang mit der Kristallgestalt stehenden anomalen Doppelbrechung[1], die bekanntlich bei reinen Alaunen niemals auftritt, bei Mischkristallen wohl fast immer, würden dann in der Tat auf primär im Wachstumsvorgang bedingte ungleiche Schichten zurückgeführt werden können. Hierdurch werden nach der alten Theorie „Spannungen" hervorgerufen, über deren Sinn wir weiter unten sprechen wollen. Es läßt sich aber sofort einsehen, daß die Wirkung dieser Spannungen sich umkehren wird, sobald durch wesentliche Änderungen des Mischungsverhältnisses in der Lösung das Mengenverhältnis der Komponenten im Mischkristall etwa in unserem vorigen Beispiel von überwiegendem Al^{3+} zu vorherrschendem Cr^{3+} verschiebt. Denn die Spannungen, von denen wir vorhin gesprochen haben, können ja nur dadurch bedingt sein, daß die tatsächliche Volumenbeanspruchung von Al^{3+} eine andere ist als von Cr^{3+} (in beiden Fällen ist die wahrscheinlich mit diesen Ionen verbundene Anzahl von $12\,H_2O$ unter Umständen der Volumenwirkung hinzuzurechnen). Hat Cr^{3+}, wie auf Grund der Daten von

---

[1] Vgl. z. B. R. Brauns, N. Jb. f. Min. 1883. II. 104 und „Die optischen Anomalien der Kristalle" 1891. 228 ff.; ferner J. Beckenkamp, Z. f. Krist. 51. 492.

V. M. Goldschmidt[1] angenommen werden darf, etwas größeren Platzbedarf als Al^{3+}, so wird bei Mischkristallen, deren bekanntlich vom Mischungsverhältnis bedingte Gitterdimensionen beispielsweise dem reinen Al^{3+} näher stehen, eine „Deformation" von Elektronenbahnen erfolgen. Ihre von uns beobachtete optische Auswirkung haben wir nun noch zu erklären.

Die Deformation wird wohl kaum die Bahnen der Cr^{3+}- bezw. Al^{3+}-Elektronen selbst betreffen; es ist wahrscheinlicher, daß bereits auf die H_2O-Dipole oder die SO_4^{2-}-Ionen eine entsprechende Einwirkung stattfinden wird. Wie die Beobachtungen lehren, kann sich nun der Sinn dieser Deformationen umkehren, sobald Cr^{3+} im Überschuß im Gitter vorhanden ist. Solches Verhalten ist bereits bei Alaunmischkristallen von KAl- + KFe-, NH_4Al- + NH_4Cr-, KAl- + NH_4Cr- (analog bei NH_4Al- + KCr-) und bei KAl- + NH_4Fe- (analog bei NH_4Al- + KFe-) Alaun von J. Beckenkamp (l. c.) beobachtet worden. Stets hat in diesen Fällen das Fe^{3+}- bezw. Cr^{3+}-Ion im Überschuß die Umkehr des Charakters der anomalen Doppelbrechung bewirkt.

Würden wir eine statistisch vollkommen regellose Verteilung der die Deformation bedingenden verschiedenen Ionengrößen im Mischkristall vor uns haben, so würde die anomale Doppelbrechung ebensowenig auftreten können, wie wir in einem wirren Aggregat von submikroskopischen, stark doppelbrechenden Kriställchen nichts von Doppelbrechung beobachten können. Erst wenn eine Ordnung der doppelbrechenden Teilchen eintritt (siehe Faseraggregate der Zellulose usw.), können wir den Gesamteffekt erkennen. So muß uns auch bei den Anomalien der Alaune die regelmäßige Aufteilung der Kristalle in optisch sich einheitlich verhaltende Wachstumssektoren ebenfalls einen innerhalb dieser Sektoren auftretenden Ordnungseffekt anzeigen. Dieser kann aber nur in einer anisotropen Anordnung derjenigen Teilchen bestehen, die infolge ihrer Volumenverhältnisse die Deformationen hervorrufen können. Wir haben oben gesehen, daß die ge-

[1] V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze VII. Vidensk. Akad. (Oslo.) Mat.-nat. Kl. 1926.

forderte anisotrope Anordnung sich zwanglos bei Annahme unserer Vorstellung von dem rhythmischen Wechsel von vorherrschend langsamer Normalenanlagerung und nachfolgender schnellerer Breitenausdehnung ergeben muß. Eine Verallgemeinerung dieser Anschauung und ihre Anwendung auf spezielle Fragen wird erweisen müssen, ob ihr Kern richtig ist.

Schluß.

Die vorstehenden Untersuchungen wollten in ihrem Bericht über die letzten Versuchsergebnisse wie auch in ihren hieran anschließenden Betrachtungen dazu beitragen, die außerordentlich mannigfaltigen und verwickelten, aber auch besonders reizvollen Probleme des Kristallwachstums einmal genauer zu kennzeichnen. Dabei ist versucht worden, von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus die wichtigsten und häufigsten der vorkommenden Fragen zu beantworten. Eine Kritik möge bedenken, daß es mehr auf die gesamten Richtlinien als auf besondere Behandlung der vielen mehr oder weniger wichtigen Einzelfragen ankam. Der wesentlichste Zweck der Arbeit war einerseits der, von Wegen, die auf Grund der Ergebnisse der Experimente für Irrwege gehalten werden mußten, abzuraten, und andererseits der, den weiteren Experimenten das Ziel, aber auch die unerwarteterweise sich ständig mehrenden Schwierigkeiten auf dem Wege dorthin zu zeigen. Jenes Ziel, das es trotz aller Schwierigkeiten zu erreichen gilt, kann aber nur das sein, der vollkommenen Erkenntnis der wegen ihrer Richtungsabhängigkeit ganz besonders ausgezeichneten heterogenen Reaktion zwischen Kristallgitter und molekulardisperser Phase durch Kombination von Experiment und Hypothese schrittweise näher zu kommen.

Es ist dem Verfasser eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft für Beschaffung einer Reihe von wertvollen Meßapparaten, sowie dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik für die leihweise Überlassung eines Zeiß'schen Eintauchrefraktometers hiermit den herzlichsten Dank zu sagen.

Kiel, Mineralogisch-petrographisches Institut, im November 1927.



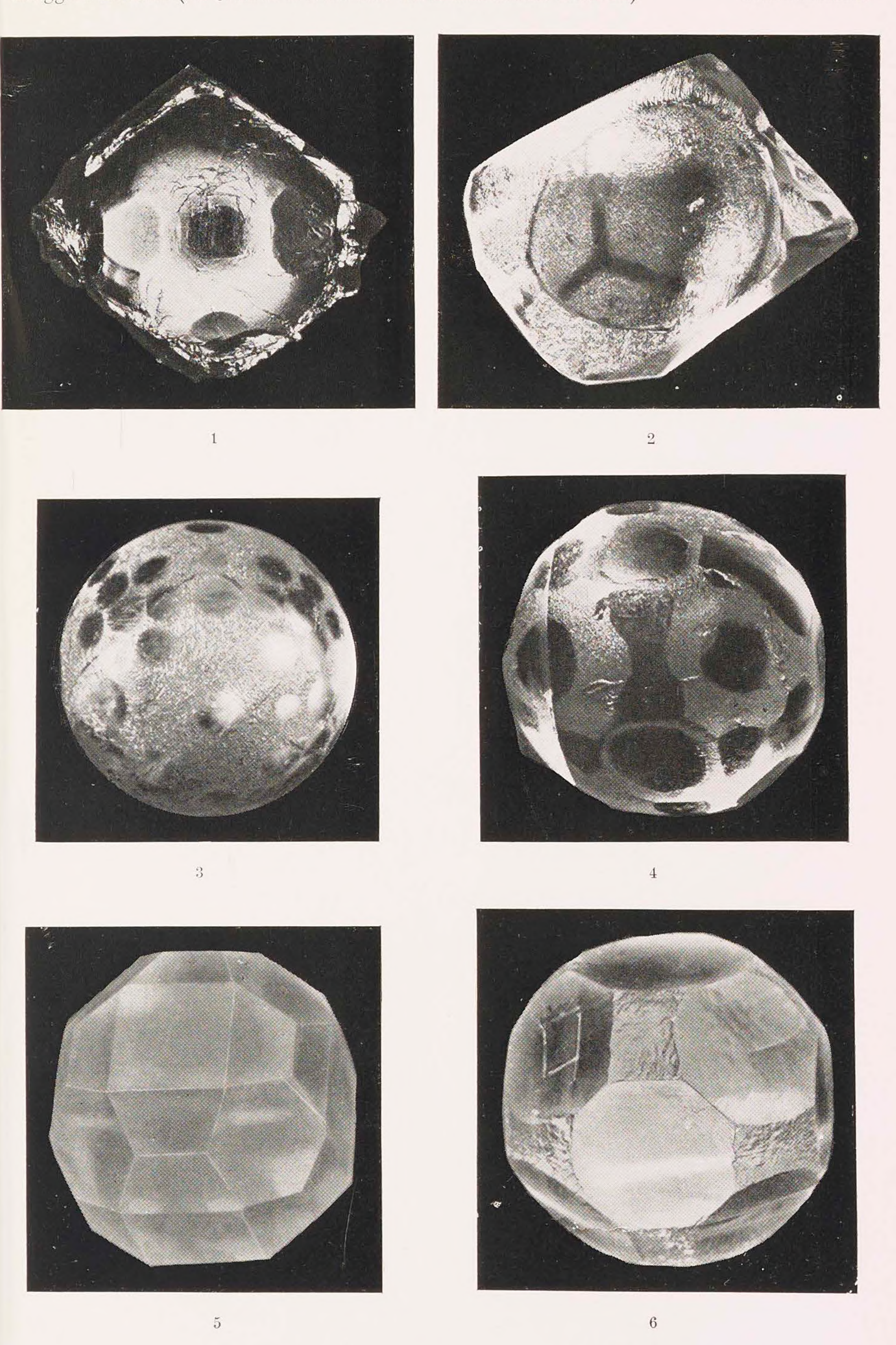
Tafelerklärung.

Taf. XXXII.

Abbildung 1: Hohlhalbkugel-Lösungskörper von KAl-Alaun (vgl. p. 1209).
„ 2: „ -Wachstumskörper „ KAl-Alaun („ p. 1210).
„ 3: Wachstumskörper von KAl-Alaun (vgl. p. 1215).
„ 4 u. 5: „ „ Na Cl aus reiner Lösung (vgl. p. 1224).
„ 6: „ „ Na Cl aus harnstoffhaltiger Lösung (vgl. p. 1225).

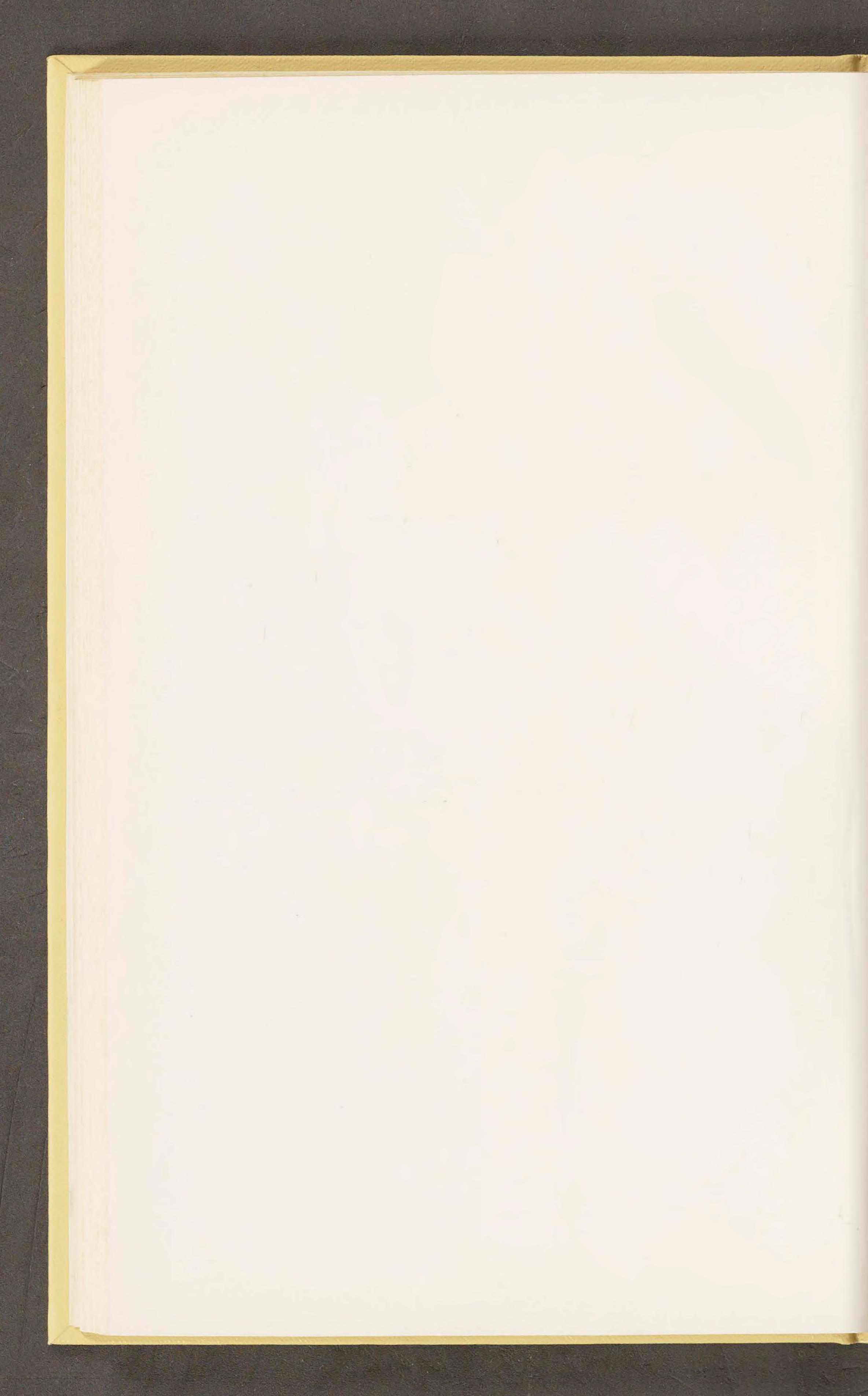
Taf. XXXIII

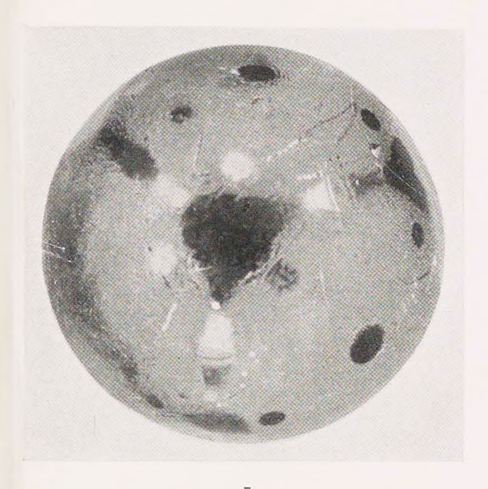
Abbildung 7 u. 8: Wachstumskörper von KCr-Alaun (vgl. p. 1214).
„ 9 u. 10: „ „ NH_4 Al-Alaun (vgl. p. 1215).



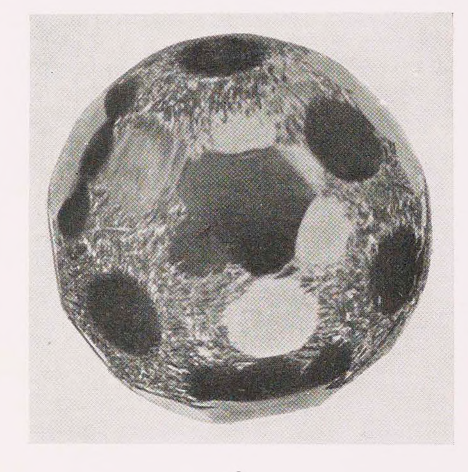
1 2 3 4 5 6

K. Spangenberg: Beiträge zur Erkenntnis des Kristallwachstums.

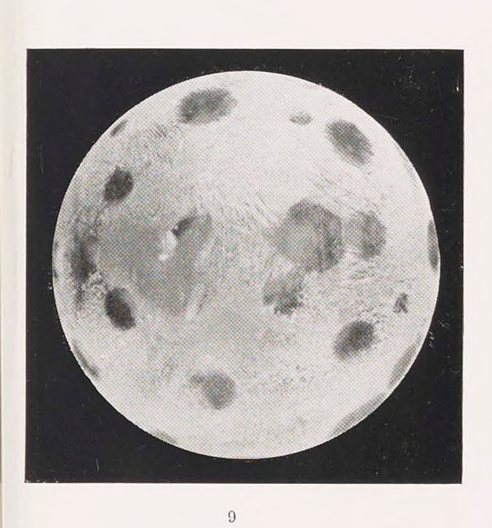




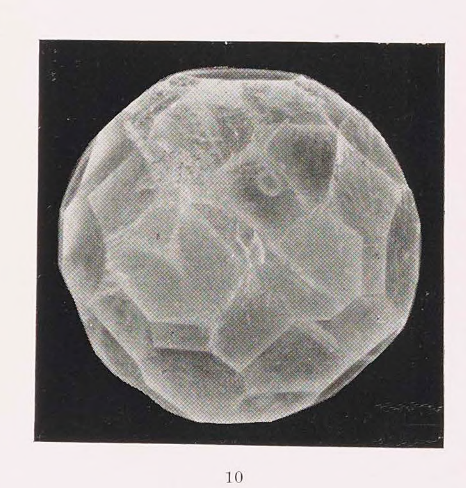
7



8

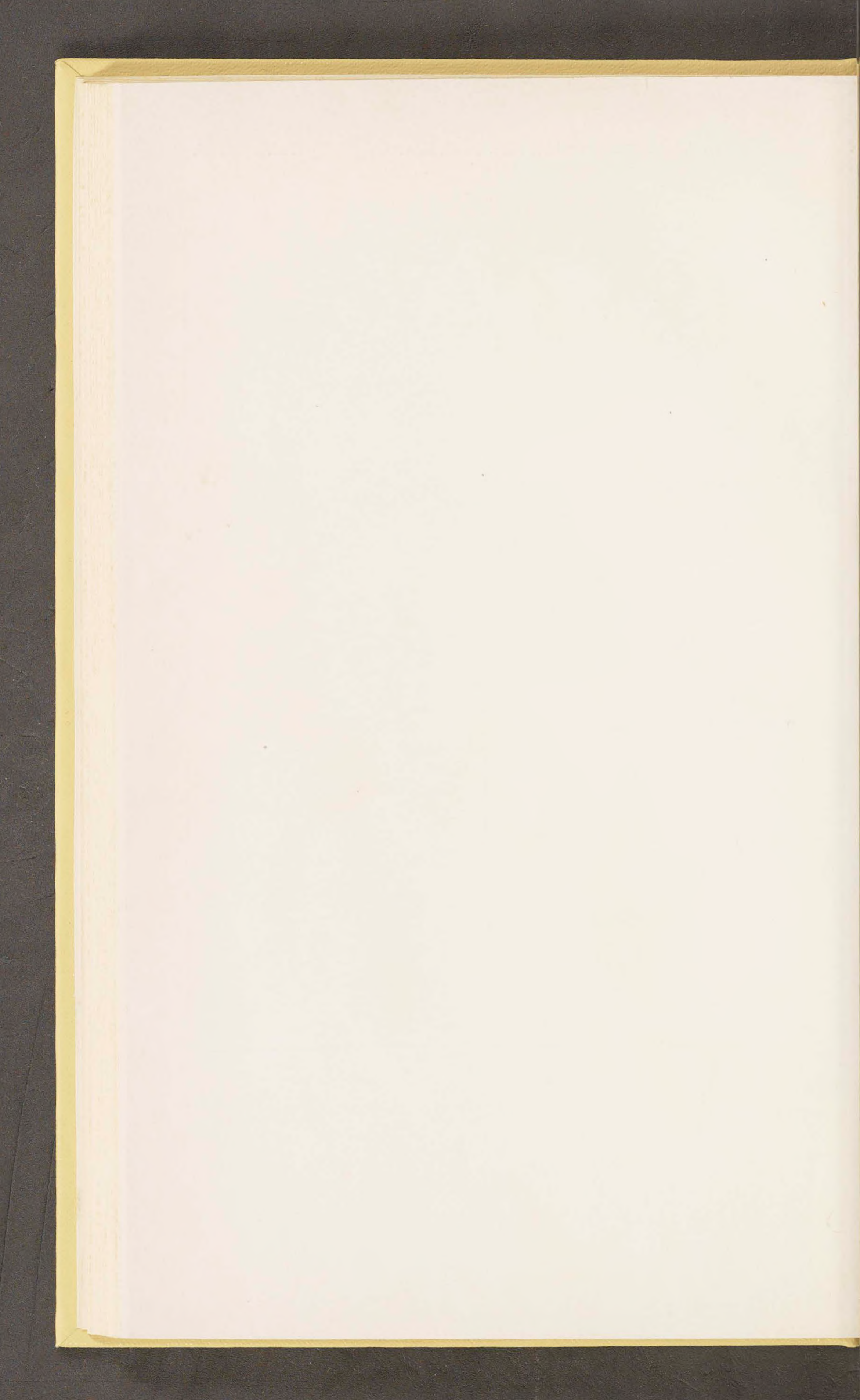


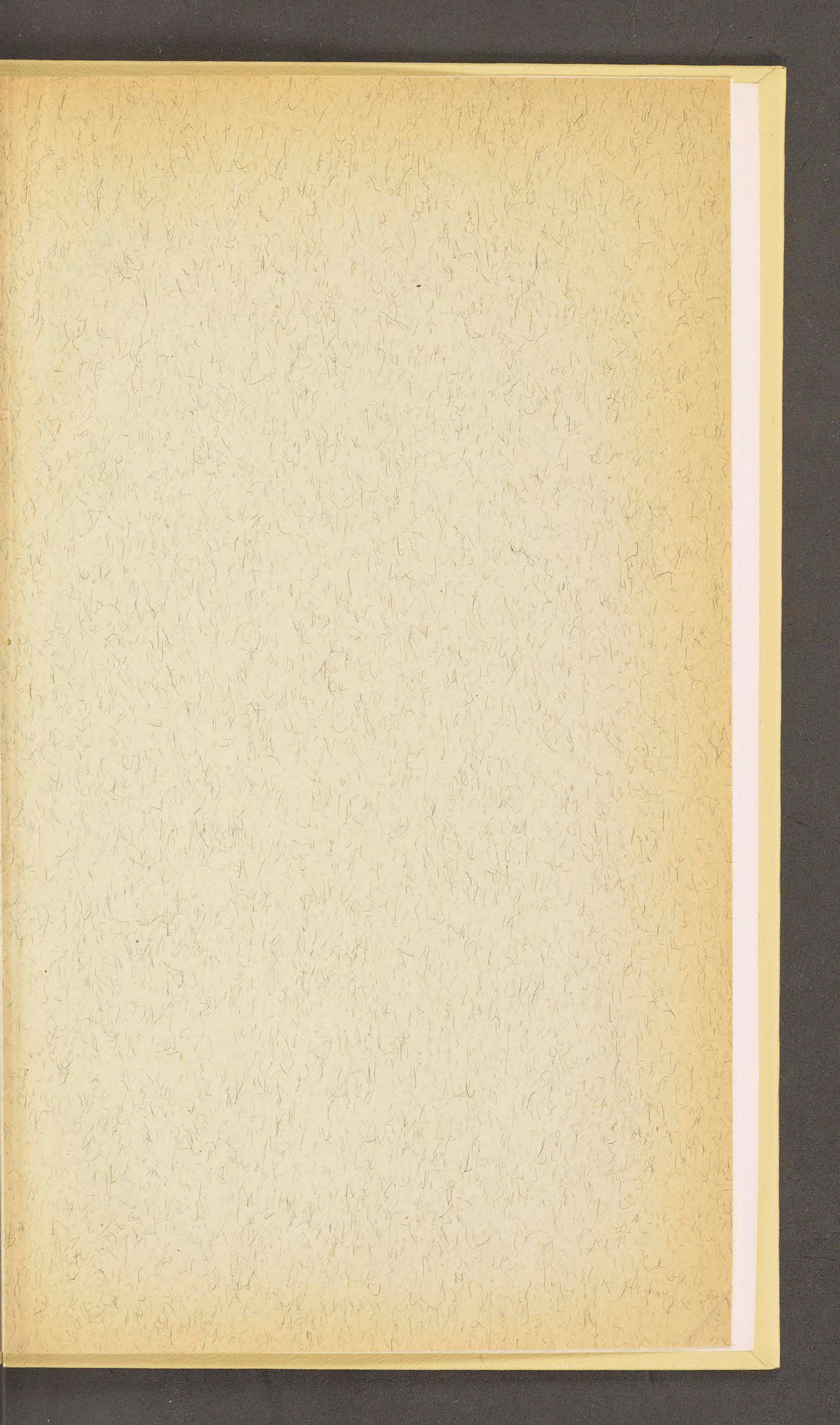
9



10

K. Spangenberg: Beiträge zur Erkenntnis des Kristallwachstums.





Druck von Ernst Klett (Carl Grüninger Nachf.), Stuttgart.





